

(19) Federal Republic of Germany
German Patent and Trademark Office

(10) DE 197 50 679 B4 2004.10.21

Patent

(21) File No.: 197 50 679.8
(22) Date of Application: 11/15/1997
(43) Date Disclosed: 05/27/1999
(45) Date Patent Grant Published:
10/21/2004

(51) Int. Cl.⁷ B01J 13/02
B01J 2/02, A23G 9/04, A23L 3/36
A23P 1/04, C12N 1/00, A61J 3/07

Opposition may be filed within 3 months after publication of the patent grant

(71) Patentee:
Institut für Lebensmittelwissenschaft, Lehrstuhl
für Lebensmittelverfahrenstechnik, Zürich, CH

(72) Inventors:
Windhab, Erich J., of Hemishofen, CH;
Wagner, Tomas, of Weisslingen, CH

(74) Represented by
Beyer, R., Dipl.-Ing., Patent Att'y, 40883 Ratingen

(56) Publications considered in assessing
patentability:
EP 06 41 596 AZ
WO 94 21 371

(54) Title: Method for Producing Cold-Sprayed, Solidified, Storage-Stable, Pourable Microcapsule Systems and for their Application

(57) Primary Claim: Method for producing cold-sprayed, solidified, storage-stable, pourable microcapsule systems, characterized by the ultra-fine spraying or ultra-fine atomizing of emulsion or suspension systems of a stable O/W or W/O micro-emulsion or W/O/W or O/W/O dual emulsion in a deep-freeze compartment at 70°C to 50°C below the solidification temperature of the droplet surface, in the process of which the boundary layer of the diffused droplets is cooled along a time/temperature gradient of $\geq 1000^{\circ}\text{C}$ per second while, prior to the spraying or atomization, constituent content components are added to the mixed aqueous compositions which raise the glass transition temperature of this composite system to $\geq -15^{\circ}\text{C}$, and while a physiologically compatible fatty system is selected for the W/O and/or O/W/O systems which at the storage temperature of the product exhibits a melting rate of less than 10%.

[illustration:]

Fatty/Oil Phase Water Phase I
Water Phase II

Fig. 1: Cold-sprayed W/O/W emulsion droplet

Description

[0001] This invention relates to a method for producing cold-sprayed, solidified, storage-stable, pourable microcapsule systems, and to their application. DE 4344393 describes a method for producing deep-frozen, edible substances, in particular foods, with an elevated gaseous content, in which the constituent components are contained as a homogeneous mixture, said substances being produced from a fluid matrix or several fluid matrices that are atomized into a refrigerated chamber and then promptly deep-frozen as a finely dispersed powder, whereupon the deep-frozen, pourable powder is compacted into portions. The deep-frozen powders, composed of different dispersed substances, are homogenized and then processed further. That method is implemented in that, in addition to a rotational flow pattern, the diffused matrix is subjected to a perpendicular flow in the freezing chamber. Concurrently with the dispersed particles of the matrix, or separated in time, a refrigerant is sprayed into the freezing chamber. As a function of the thermal and mechanical compacting conditions, the compacted, frozen powder will have a gaseous content of between 0 and 70 percent by volume.

[0002] This earlier method is implemented by means of a device that is designed to produce such deep-frozen, edible foams, especially foods with an elevated gaseous content, and is provided with

- a) refrigerated chamber in the form of a freeze-spray tower;
- b) several spray nozzles for injecting multiple fluid components that constitute at least one matrix and are sprayed into the freeze-spray tower as a finely diffused mist of drop-shaped particles;
- c) a refrigerating device for cooling the interior of the freeze-spray tower;
- d) a collecting device on the bottom of the freeze-spray tower for collecting the droplets that froze into powder or snow on their way down through the freeze-spray tower;
- e) a conveyor for the cold transport of the frozen powder or snow for further processing
- f) a compactor by means of which the frozen powder or snow can be compacted in predefined fashion.

[0003] Interposed between the discharge chute of the freeze-spray tower and the compactor is a suitable device such as a star valve, a vibrating screen, a screw conveyor, etc.

[0004] The compactor is preferably in the form of an extruder whose outlet is provided with a controllable counterpressure baffle. A pressure gauge is located between the baffle and the outlet port of the extruder-type compactor. In addition, a forced-air circulation device connects via ducts to a dual-jacket slit in the interior of the freeze-spray tower in a manner whereby the circulating air is siphoned off by the circulation device and returned to the freeze-spray tower by way of a compressor or ventilator and through the refrigerant nozzles or separate nozzles. The operating mode of the compactor, for instance the rotational speed of a twin-screw extruder, is controlled as a function of the counterpressure measured by the pressure gauge between the counterpressure baffle and the extruder outlet, or of the power consumption of the screw drive motor, in a way as to permit for a specified input material a mass-flow/product-specific setting for a defined degree of compaction. The screws of the compacting extruder do not mesh but are axially offset by half the width of the screw channel.

[0005] DE 42 02 231 describes a system for the cooling of edible foams, especially dairy products such as ice cream or whipped cream, and foods as well, whereby the freshly produced foam is frozen to storage temperature and in which system the beater, freezing and extrusion devices are interconnected via conduits. The above-mentioned publication proposes a system for the cooling of edible foams in which a refrigeration and freezing unit serving to prefreeze the foam is connected directly in line with a beater or whipping unit while the refrigeration and freezing unit is in turn directly followed by a motor-driven extruder in the form of a combination deep-freezer and conveyor permitting the prefrozen foam to be cooled down to storage temperature, with the beater unit, the refrigerating/freezing unit and the extruder interconnected via pipelines, the extruder featuring at least one dual-screw assembly with two rotationally paraxial worm screws, the land (helix) of the screws in the dual-screw system making contact with the interior surface of the

cylindrical jacket of the surrounding housing, the helices of the second screw meshing centrally with the helices of the first screw in the presence of an increased rotational interaxial distance between the screws, establishing a radial clearance between the front face of the helix of one screw facing the cylinder-jacket surface and the respective other screw, with the helices delimiting, together with the cylinder-jacket surface of the screws and the inner cylinder-jacket surface of the housing, an extremely flat screw channel. The system includes a control unit which, after registering the product consistency determined by means of an on-line viscosity measurement, adjusts the speed of the worm screws as the target variable in composition-specific fashion, duly compensating for the temperature-dependent critical transverse shearing stress causing structural changes, thus optimizing the balance between mechanical energy input, the homogeneity requirements of the product concerned, overcritical shearing, cooling gradient and the freezing process and thus preventing the mechanical energy dissipated in the substance and converted into thermal energy from exceeding a critical point. This earlier system concept is said to permit the storage-ready deep-freezing of ice cream or other fluid products down to temperatures of less than -10°C with the simultaneous creation of a creamy texture based on a maximally homogeneous mechanical energy input derived from the use of a special dual worm-screw configuration.

[0006] The earlier patent FR 1 507 738 describes a method for producing frozen substances in grainy form from liquid droplets, by atomizing the liquid that is to be frozen in a flow of cold gas. The liquid droplets congeal through heat absorption without making contact with a solid surface. The pulverulent frozen product is then separated from the gas flow. That gas flow is subjected to high pressure. The powdery frozen product is super-cooled prior to its separation from the gas flow. The atomized liquid is frozen by a gas flow which travels essentially from the bottom to the top of a freezing chamber, with the speed of the gas flow reduced for the duration of the freezing process and increased as the mixture exits from the freezing chamber and separates itself. A system serving to implement this method consists of a freezing chamber with at least one atomizer for the liquid that is to be frozen, one separator for separating the frozen product mixture into powder and gas, and at least one device for retrieving the frozen product from the system, as well as a

device for feeding-in the gas flow and at least one device for cooling the gas flow before it reaches the freezing chamber. Also provided is a circulation blower that allows the gas flow to circulate. Next to a nozzle serving to atomize the liquid that is to be frozen, another atomizer is provided for an additional gas which it feeds under high pressure into the system. This additional excess gas travels under high pressure through the atomizer and into the system where it drives a circulation blower. From there it reaches a heat exchanger that is positioned in the circulating flow of the gas between the blower and the freezing chamber, in the opposite direction of the gas flow where, as the gas flow cools down, it warms up to about the ambient temperature level.

[0007] With that method, it is said to be possible to produce a frozen product in the form of a powder, i.e. as very fine granules obtained from the droplets of a liquid, especially an aqueous solution such as fruit juice, milk, coffee or similar products.

[0008] French patent FR 2 342 472 for its part pertains to a method for freezing liquid substances, whereby the liquid product is atomized in a cold atmosphere for a virtually instant freezing of the atomized substance. The frozen product is collected in the form of a powder whose granulometry is determined by the size of the atomized particles. At a later stage that powder is subjected to mechanical processing if a finer mesh is required. Typically, to be frozen are products whose normal state is more or less that of a viscous or even pasty liquid.

[0009] That method is intended for the freezing of milk, eggs, purées and fruit juices.

[0010] Belgian patent BE 905 605 relates to a method for preserving liquid foods and in particular to a method for freezing whole milk, fruit juices, beer and similar liquids which, when thawed, are to be restored to their original condition. To that effect the liquid is atomized in a cold chamber into tiny particles that are mutually spaced apart to permit rapid freezing while in that state. The frozen product is then suitably packaged. This process employs a refrigerated chamber that is cooled to below the freezing point of the liquid concerned. For the implementation of this method designed to preserve liquids, the liquid concerned is sprayed into a cold chamber with particle sizes of around $1/2 \mu\text{m}$ to $500 \mu\text{m}$ for the rapid freezing of the particles. The patent also

proposes subjecting the liquid that is to be preserved to negative pressure, then atomizing it in a cold chamber into tiny particles $1/2 \mu\text{m}$ to $500 \mu\text{m}$ in size in order to obtain the aforementioned rapid freezing of the particles. This keeps a cooled, non-oxydizing gas circulating in the chamber. When milk is to be preserved in that fashion, it is again sprayed into a chamber, supercooled at -23.3°C to -40°C , with particle sizes of $1/2 \mu\text{m}$ to $500 \mu\text{m}$, for a rapid freezing of the milk particles. The milk as well can be exposed to negative pressure. The deep-frozen powder can be packaged by compressing it into blocks, which will eliminate the gas in the powder. Beer as well can thus be preserved and transported in nonperishable condition.

[0011] It appears that, overall, the expectation for this method is that it will offer a better way permitting the production and preservation of whole milk by a dairy operation in any given location with the ability to ship it over great distances at low cost.

[0012] WO 92/02146 relates to a cold mixing chamber through which different ingredients for ice cream are passed. The result is not a powder but a highly homogeneous substance. There is no need for maintaining a precise mixing ratio. For example, chocolate jimmies can simply be poured on top. The containers to be filled are ice cream cups as commonly used for consumption.

[0013] French patent FR 2 375 901 describes a freeze-drying system with a cooling column, a device for feeding-in refrigerants and a flow of liquid products, an outlet on the bottom of the cooling column for the frozen granular components as well as branch conduits for a gaseous refrigerant. The cooled, granular product is transported via a conveyor belt to a continuous freeze-drying system. The fluid product is channeled into a moving flow of a liquid, highly volatile refrigerant. The size and solid content of the frozen granules can be varied by changing the concentrations, the viscosity and the injection pressure on the fluid product concerned and by changing the nozzle diameter. The refrigerant employed is liquid nitrogen. This system is said to permit the continuous production of uniformly frozen granules for the lyophilization process, whereby a rapid product change-over is possible without requiring a large equipment setup. The system is supposed to permit the flash-freezing of the fluid product, forming small spherical particles. These spherules are said to be easily separated

from the gaseous refrigerant and lend themselves to being freeze-dried and processed. The freeze-dried granules thus obtained are said to be very uniform in composition and highly soluble while their spherical shape offers the best conditions for ultimate processing.

[0014] German patent DE 289 262 describes a method for producing margarine, especially vegetable-based margarine, whereby the margarine emulsion is atomized by spray nozzles into a mist within a cold chamber containing cold air or other nonreactive cold gases. The cooled substance is then processed further in the usual fashion. The margarine emulsion, atomized via spray nozzles into a mist by means of cold air or a cold gas preferably impinging on the atomized emulsion in an evenly circulating movement, is to be precooled only while the final cooling of the precooled, fluffy fine powder is to be obtained by other means, in particular by storage in refrigeration rooms.

[0015] EP disclosure 0 478 118 describes a device for producing freeze-dried particles. This is a straight-forward freeze-drying freezer.

[0016] German preliminary patent DE 26 02 454 describes a device for the treatment of pulverulent or granular substances using a liquid, the device consisting of a container with an inlet on the top, a chamber underneath the inlet for the unimpeded descent of the treated substance, with spray nozzles for the liquid pointing into the chamber and with provisions for generating a rising gas flow, encompassing in the bottom section of the container a gas intake valve and, farther up, a gas exhaust valve. The chamber for the descent of the substance is enclosed by a wall whose lower end is provided with a circular gas outlet slit leading to a circular compartment serving to exhaust the gas flow introduced in the container. This is intended to evenly wet the substance with a liquid so as to improve the properties of the substance. In the process, ultrafine particles can bond together and build up a porous agglomeration. The substance thus treated is said to have less of a caking tendency, to remain pourable and to easily dissolve or be dispersed in a liquid. This is to result in easily soluble substances such as chocolate beverages, milk powder, baby food, detergents, dyes, starch, or vitamin supplements. No plans are mentioned for the production of mixed ice creams or the specific encapsulation of ingredients.

[0017] The German preliminary patent DE 17 67 046 describes a device for the spraying of pulverulent or granular substances, consisting of a tower with a series of apertures along the perimeter of the tower and with spray nozzles located opposite the apertures, with a pneumatic solids intake in the upper section of the tower, with an outlet opening for the sprayed substances in the tapered bottom section of the tower, with a collecting manifold connected to the top section of the tower, and with a recirculating and a cooling line as well as a filter unit for the gas flow. Downstream from the filter unit, the recirculating line splits into several branches, with a branch connecting at one end to the tower outlet, at the other end to the pneumatic solids infeed port, while additionally being subdivided into a number of sub-branches that corresponds to the number of spray nozzles that are lined up with the spray-nozzle apertures provided in the tower casing. By way of the post-processing device the branch lines also connect to the tower outlet. The intended application is the spraying of existing powders, for instance in the production of milk exchange feed for the fattening of calves.

[0018] EP disclosure 0 641 596 describes a method for producing fine-particle pigments and dyes or biocatalytic preparations, mostly amorphous dyes, pigments or active-ingredient preparations, by transferring a relatively coarse dispersion or organic solution into a state of colloidal distribution in water, in the process of which the dispersion or organic solution of the coloring agent or active ingredient is mixed, by agitation, (under pressure where appropriate) at a temperature above the melting point of the coloring or active agent, either with water or with an aqueous protective colloid solution, whereupon the liquefied emulsion thus obtained is immediately spray-dried or, by cooling, transformed into a suspension. This method employs no organic solvents, with fastest possible cooling following the formation of the hot liquefied emulsion. The resulting suspension is cleared in conventional fashion of the water or water/solvent mixture, yielding an easily redispersible powder.

[0019] WO 94/21371 describes a method for producing a particulate substance that consists of a basic matrix and, evenly distributable in the matrix, at least one active component. The method involves extrusion and freeze-drying processes.

[0020] It is the objective of this present invention to introduce a method for producing cold-sprayed, solidified, storage-stable, pourable microcapsule systems that can be stored for an extended time period without clumping while preserving the special characteristics of its encapsulated components.

[0021] Another objective of this invention is the introduction of a special application for the microcapsule systems thus produced.

[0022] This objective is achieved based on the characteristic features described in patent claim 1.

[0023] The method according to the invention permits the production of storage-stable, pourable powders containing aqueous-component mixtures, which will retain their pulverulent pourability over an extended period, in particular for many months, whether A) in the form of ice-cream powder with an aqueous outer phase, stored for instance in the home freezer at -18°C or in the freezer compartment of the refrigerator at -12°C to -15°C, or B) as a fatty powder with a lipid/oily outer phase at room temperature, with no more clumping.

[0024] The aqueous-component mixtures preferably contain ingredients that are regulatory-agency-approved for food production and not only preserve the flavor-related quality of the powder but also permit the defined, selective setting of the so-called glass transition temperature and the freezing-point depression of the composite system.

[0025] Preferably it should be possible to set the glass transition temperature within a range from -18°C to -5°C. To prevent the powdery system, at least locally and preferably on its surface, from turning solid in vitriform fashion through a freezing-out of pure water (in crystalline form) without necessarily concentrating entirely on the top, it must be cooled along a very steep time/temperature gradient, for instance at about $\geq 1000^{\circ}\text{C/second}$. Cooling rates this rapid are obtained in a boundary region, i.e. on the droplet surface, to a depth of a few micrometers, by atomizing emulsion or suspension systems in a chamber that is cooled to -30°C to -100°C, and preferably $\leq -50^{\circ}\text{C}$.

[0026] The emulsion or suspension system is preferably atomized in a specially designed deep-freeze spray tower. The spray-tower atmosphere

is cooled by the direct injection of liquid gases such as nitrogen, helium or carbon dioxide.

[0027] Surprisingly it was found that the droplets whose boundary regions had solidified in glasslike fashion can be stored at temperatures of about $\leq 1^{\circ}\text{C}$ to 3°C below the glass transition temperature without entailing a sintering effect, i.e. an agglomeration into a lumpy matrix. Particles solidified not in vitriform but crystalline fashion will invariably exhibit a sintering effect to a more or less high degree depending on the storage temperature. In powder particles produced in accordance with the invention, having a vitriform congealed boundary layer, that layer causes the molecular mobility to be reduced under the above-mentioned storage-temperature conditions of 1 to 3°C below the glass transition temperature to such an extent that along a time scale of six to twelve months the ice powder shows no significant sintering. The glass-like, congealed boundary layer functions as a barrier layer for diffused water molecules and any encapsulated material components. It is for that reason that powders produced by the method according to the invention can be stored at a temperature for instance in the aforementioned range of $\leq 1^{\circ}\text{C}$ to 3°C below the glass transition temperature even under normal load conditions, which includes a silo, without clumping. It has been found that novel, flavored and taste-balanced dessert ice cream powders produced by the method according to this invention will remain powdery and pourable even after extended cold storage in the home freezer at about -18°C , or in the freezer compartment of the refrigerator at -10°C to -15°C .

[0028] It is fundamentally possible to admix powder particles produced by the method according to the invention to other foods stored at lower temperatures, to serve either as an added refrigerating medium or as a source of a certain flavor or texture.

[0029] A specific glass transition temperature can be attained by means for instance of corn syrup, polysaccharides and their derivatives, proteins, lactose-free dairy solids, dried milk products and aspartame.

[0030] Additional inventive aspects of the method are described in patent claims 2 to 6.

[0031] Patent claim 7 describes an advantageous application of microcapsules.

[0032] In one application of the method according to the invention, the emulsion or suspension system is preferably composed of multiphase, mutually immiscible fluids, for instance an oil or fat in water (O/W) or water in oil or fat (W/O) emulsion, where the congealed emulsion is constituted of the resulting solidified droplet particles.

[0033] According to the invention it is further possible to solidify dual emulsion systems of the water/oil (fat)/water (W/O/W) or oil/fat/water/oil/fat (O/W/O) type by a comparable spraying process. According to the invention, such a process offers a special advantage in that, in the inner phase, water- and fat-soluble components can be dissolved and insoluble components can be suspended. The inner phases do not necessarily have to congeal but may even at the storage temperature be present in fluid form. In a W/O/W system the water phase I, in the form of small droplets, is contained as inclusions in the fatty phase which on its part forms droplets that totally envelop the water phase I. The fatty phase in turn is dispersed, in the form of droplets, in the continuous outer water phase II. The water phase II contains only those dissolved material components that permit glasslike solidification at temperatures of $\geq -15^{\circ}\text{C}$ in the manner described above. In the spraying process, water phase II droplets are formed, enclosing the smaller fatty-phase droplets which in turn contain the even smaller water phase I droplets. Assuming a W/O/W dual emulsion system and storage temperatures of $\leq 1^{\circ}\text{C}$ to 3°C below the glass transition temperature, the method according to the invention permits the production of pourable powders from water phase II, which not only show no sintering tendency but are capable of containing encapsulated fluid aqueous solutions in stable fashion. The fatty phase, functioning as an intermediate barrier layer between the two water phases I and II, largely blocks any diffusion of mobile water molecules from water phase I into water phase II, thus ensuring the retention of the above-described structural stability of the pourable powder. A "breakdown" of the vitriform structure through water adsorption from inside the powder particle is rendered impossible for as long as the encapsulation of the water phase I by the fatty phase remains intact.

[0034] In W/O or O/W/O systems the O-(fatty) phase constitutes the outer envelope. According to the invention, the fatty system selected for the outer O-(fatty) phase is one which at the storage

temperature of the product exhibits less than a 10% proportion of liquefied components. The inner water phase may be liquid or, if cooled down enough, frozen or congealed in a vitriform state. The inner O-(fatty) phase II [sic] as well may be present in fluid or congealed form. According to the invention, both inner phases preferably contain dissolved or suspended components that are encapsulated inside the congealed, sprayed droplet.

[0035] The droplet particles cold-sprayed and solidified as an emulsion constitute a microcapsule system. If necessary, water- or fat-soluble or suspended components may be admixed as a pourable microcapsule system for instance to various powders to produce more homogeneous mixtures than would otherwise be possible by the direct addition of such components in small proportions. However, systems of this type are also of great interest for instance as a novel frozen dessert which even at moderate temperatures such as those in home refrigerators (freezer compartment) will retain its texture.

[0036] For the purpose of such a novel frozen dessert this invention offers two basic approaches between which a distinction must be made:
a) The spray-frozen, spherical powder particles consist of a single aqueous component, or of an aqueous component incorporating an emulsified fatty phase (O/W emulsion). In that case the constituent content components of the aqueous phase will be so selected as to obtain glass transition temperatures $\geq -15^{\circ}\text{C}$ or preferably $\geq -5^{\circ}\text{C}$. To give the product the character of a dessert as provided for by the invention, a sweetener such as aspartame is added along with modified corn syrups such as DE 2-30 serving as dry solids.

It is equally possible, according to the invention, to use lactose-free dried-milk mixtures as well as proteins and polysaccharides or derivatives thereof. Since in any event a certain glass transition temperature must be observed, there are some limitations in the selection of ingredients when employing this method.

b) In the production of spray-frozen dessert powders from dual emulsions (W/O/W), the inner water phase I may contain all sugars and flavor components that are desired for obtaining a particular taste and flavor profile. It is only in the outer water phase II that the prerequisites specified for method a) must be observed so as to

ensure retention of the vitriform congealation under the conditions described.

The method according to the invention can also be used, as necessary, in the production for instance of other dessert powders, ice cream powder, but also medications with embedded active ingredients and/or flavors and/or biological components such as micro-organisms and/or different vitamins and/or coloring agents.

[0037] Other features and advantages of the invention will be evident from the following explanation of the illustrations – partly schematic drawings – depicting examples of the invention:

[0038] Fig. 1 shows cold-sprayed W/O/W emulsion droplets.

[0039] Fig. 2 shows cold-sprayed ice-powder particles (uniphase) with size indication.

[0040] Fig. 3 shows the determination, by differential thermoanalysis, of the glass transition temperature.

[0041] Fig. 4 is a cross-section view of a cold-sprayed, rapidly solidified powder particle.

[0042] Fig. 5 is a cross-section view of the peripheral region of a spray-frozen, aqueous, uniphase powder particle with a dissolved-component content.

[0043] Fig. 6 depicts the determination of the stress at break of a sintered, cold-sprayed ice powder following intrinsic densification.

[0044] Fig. 7 shows the flow pattern of frozen powders.

[0045] Fig. 8a and 8b show the sintering formations.

[0046] Fig. 9 is a diagrammatic longitudinal section view illustrating a system with a cold-spray tower.

[0047] Fig. 1 shows how, in the spraying process according to the invention, water-phase II droplets are formed, containing the smaller fatty-phase droplets which in turn contain the even smaller water-phase I droplets. In the case of this W/O/W dual emulsion system, the water phase I contains water-soluble components which do not necessarily have to congeal in vitriform fashion but may generally be in a fluid state at storage

temperature. In the case shown, the water phase I is a small droplet within the fatty phase that totally envelops the water phase I. The fatty phase is dispersed in the water phase II. Preferably, that water phase II only contains dissolved material components that permit vitriform congealation at temperatures of about $\geq -15^{\circ}\text{C}$. The outer shell of the water phase II will thus be congealed in vitriform fashion. Employing this method makes it possible to obtain a nonsintering, pourable powder at temperatures $\leq 1^{\circ}\text{C}$ to 3°C below the glass transition temperature.

[0048] Fig. 2 shows a uniphase, spray-congealed aqueous material system which, according to the differential calorimetric plot illustrated in fig. 3, in this example registers a glass transition temperature of -8.5°C due to the dissolved components it contains. The constituent content components assembled and employed in accordance with the invention essentially include corn syrup, lactose-free dry-milk solids and aspartame. In terms of its taste this recipe meets the requirements of a sweet dessert product.

[0049] Fig. 4 shows a typical configuration in the cold-sprayed droplet with a radial orientation of the water-ice crystals. The higher magnification in fig. 5 reveals, between the crystalline congealation zones, lamellae of the amorphously congealed solution with internal component concentrations. A closer look at the particle surface reveals a corresponding, amorphously congealed layer about 3 to 10 μm thick. If due to an extremely rapid cooling the outer layer solidifies amorphously, however, it can be assumed that as a result of the crystallization-induced component concentration increase in the adjoining regions the inner amorphous lamellar structures have ultimately reached the state of a maximally concentrated solution and will on their part congeal as a maximally concentrated amorphous solution.

[0050] The pourability test is performed immediately after production of the cold-congealed powder and again after different storage times. The analytical pourability determination is made using mechanical bulk-material powder measurements of the so-called ffc-value. A powder sample weighing about 50 g is compressed into a cube under a specific direct stress σ_1 . The spray-powder cube thus produced is removed from the mold and the released cube is again subjected to incremental direct pressure until the stress at break σ_t is reached, as shown in

fig. 6. The ffc value corresponds to the inverse curve slope when the initial compaction pressure σ_1 was applied, as a function of the stress at break σ_t [sic] as shown in fig. 7.

[0051] ffc values > 4 to 5 indicate highly pourable bulk materials.

[0052] From ffc values ≤ 2 and below, clumping i.e. strong sintering can be expected.

[0053] For the example of a cold-congealed powder product whose calorimetric determination of the glass transition temperature shows -11°C , fig. 7 illustrates the ffc values after storage over a period of five to seven weeks at storage temperatures of -40°C to -12°C . Within these limits, the powder remains highly pourable with an ffc value of about 3 – 11.

[0054] In the event of storage at temperatures slightly above the glass transition temperature, sintering and solidification will occur and the ffc value will drop.

[0055] Fig. 8 illustrates a typical sintering pattern between freeze-sprayed powder particles stored above the glass transition temperature over several different lengths of time. It also reveals the formation of so-called sintering necks, meaning bridges between the solid particles. The diffusion of the water molecules from inside the particles, from the particle surface or via sublimation/desublimation is a possible mechanism. As soon as the powder particles acquire a congealed, vitriform shell and are stored below the glass transition temperature, there will be a drastically reduced diffusion. At that point the system resists sintering for a long time, for several months that is, and remains pourable.

[0056] In fig. 9, the numbers 1 and 2 refer to two premixing tanks in which an aqueous and a fatty/O-phase are premixed to dissolve or suspend certain material components. By way of a conduit 3 one or both of the fluid phases reach the pre-emulsifying apparatus 4 where the phases are predispersed. Depending on the phase ratio and the emulsifier employed, a preliminary O/W or W/O emulsion is produced which is then pumped, by a pump 5, through a fine-emulsifying unit 6. Producing a dual emulsion requires two fine-emulsifying stages 6 and 7. In that case, an emulsifying solution is added between 6 and 7 in support of the formation of a dual emulsion. The uniphase or multiphase system then travels via a

pipeline 9 to a spray head 10. The spray head 10 is equipped with at least one spray nozzle 11 which may also be designed as a multi-component, for instance two-component, spray nozzle.

[0057] In place of one pipeline 9, several pipelines with a corresponding number of pumps (not shown) may be provided, each transporting uniphase or multiphase fluid component mixtures. The component mixtures will contain for instance edible ingredients approved for food production and ensuring the taste-related quality of the resulting powder while also permitting the defined selection of the glass transition temperature and of the freezing-point depression of the material system. Eligible ingredients include for instance components such as corn syrup, lactose-free dried milk solids and aspartame.

[0058] For the aqueous component mixtures sprayed into the freeze-spray tower to surface-congeal in vitriform fashion without a total crystalline surface concentration through the freeze-out of pure water, the system must be cooled in the spray tower, during its free fall in the latter, along very steep time/temperature gradients of $\geq 1000^{\circ}\text{C}/\text{second}$.

[0059] The spray head 10 is positioned on the top of the freeze-spray tower 12, its spray nozzles 11 contained and pointing downward inside the freeze-spray tower 12.

[0060] This freeze-spray tower is fully enclosed on all sides and only on its bottom is it provided with an obturable outlet opening 21, in the design example shown in the form of a star valve 15.

[0061] In addition, the freeze-spray tower 12 is thermally insulated by means of an insulating jacket 22 consisting of an appropriate material.

[0062] In the design example shown, the freeze-spray tower 12 is cylindrical in shape over two thirds of its length and is mounted in an upright position, causing the aqueous component mixtures atomized by the spray nozzles 11 into fine droplets to fall downward. Connecting to the cylindrical part is a truncated-cone-shaped bottom section 14 that tapers in the direction of the outlet opening 21. At a vertical distance from the spray nozzle 11, several nozzles 23, 24, 25 and 26, 27, 28, respectively, are mounted at different levels inside the circumference of the freeze-spray tower 12.

[0063] In contrast to the illustrated three levels, such spray nozzles 23 to 28 may be provided at fewer or more vertical levels. Nor is it absolutely necessary to mount for instance the spray nozzles 23 and 26 in a mutually coaxial relationship. Instead, the spray nozzles 23 to 28 may be offset relative to one another, for instance distributed along a helical line within the circumference of the freeze-spray tower 12. Similarly, the number of nozzles 23 to 28 does not have to adhere to that shown in the drawing for all configurations within the concept of the invention. The number of nozzles 23 to 28 may be substantially greater or even smaller than that described and illustrated. Preferably, one or several nozzles 16, mounted in the lower third of the spray tower and pointing upward, are provided for injecting the refrigerant (e.g. nitrogen, helium, carbon dioxide) in the opposite direction of the spray jet.

[0064] If preferred, the array of spray nozzles 23 to 28 may be arranged at an angle $\leq 90^{\circ}$ relative to the tangential plane. In extreme cases the spray nozzles can be mounted in a tangential direction, i.e. at 0° , or at a normal 90° . Equally possible is a vertical or, if preferred, horizontal nozzle placement.

[0065] By way of lines with shut-off valves, the nozzles 23 to 28 are fed an appropriate refrigerant such as nitrogen, helium, carbon dioxide or other suitable fluid. The individual nozzle heads 23 to 28 are supplied, via a circular pipeline 29 and the feeder line 30, out of the refrigerant tank 17 that is maintained at a specific positive pressure.

[0066] Since the spray direction of the nozzles 23 to 28 extends for instance at an angle $\leq 90^{\circ}$ relative to the tangential plane, the injection of a refrigerant such as N_2 , gas, a fluid or compressed air, will result in a rotational flow, or if the nozzles are mounted parallel to the plane of the longitudinal tower axis, there will be a high-speed upward or downward axial flow near the wall, in either case preventing any depositions on the wall of the spray tower.

[0067] The spray tower is preferably cooled to $\leq 50^{\circ}\text{C}$, resulting in the very steep, aforementioned time/temperature gradient of $1000^{\circ}\text{C}/\text{second}$.

[0068] For optimized utilization of the refrigerating energy the freeze-spray tower 12 is additionally equipped with a gas circulation system 15. After the freeze-spray tower has been

cooled down, the tower-internal recirculating flow is maintained. The recirculated gas is tangentially extracted in the lower half of the freeze-spray tower 12 via a dual-jacket annular slit 32, as indicated by the arrows in fig. 9. To that effect, the recirculation system 15 connects to a pipe 13 which on its part connects to the dual-jacket annular slit 32 and through which the recirculating gas is extracted. The pressure pipe 13 feeds the gas via an upper dual-jacket annular slit 31 back into the upper section of the spray tower 12. Additional nozzles (not illustrated) may be configured and positioned in the same fashion as the spray nozzles 23 to 28. The described manner in which the recirculating system 15 extracts the gas has only a minimal effect on the precipitation of the frozen matrix droplets.

[0069] The aqueous component mixtures emitted by the spray nozzle 11 are atomized into fine droplets which, as they travel through the freeze-spray tower 12, are virtually flash-frozen, congealing along their perimeter in vitriform fashion or, in the case of fatty (oil) systems, with a crystalline outer phase. The pourable, deep-frozen or solidified powder accumulates in the area of the outlet opening 21 where it is collected and, at $\leq 1^{\circ}\text{C}$ to 3°C below the glass transition temperature (aqueous system) or melting temperature (fat/oil), transported via a powder filling/metering unit 20 and a refrigerated packaging tunnel 18 straight into cups 19 or other containers, then to be stored at temperatures of at least about 1°C to 5°C below the glass transition temperature (aqueous outer phase) or about 1°C to 5°C below the congelation temperature (fat/oil as the outer phase).

[0070] The pourable powder particles thus produced, for instance with an aqueous outer phase, can be stored, for six to twelve months or longer, in a household deep freezer at about -18°C or in the freezer compartment of a refrigerator at about -12°C to -15°C ; if with a fat/oil as the outer phase, pourable powders can be stored at room temperature. Possible examples include pulverulent, flavored, taste-balanced, novel dessert ice-cream powders to be consumed in powder form.

[0071] For the implementable purpose of this invention, the characteristic features described above and in the patent claims may be applied individually as well as in any combination.

Bibliography

DE 289 262
DE 17 67 046
DE 28 02 454
DE 35 44 803 A1
DE 36 33 746 A1
DE 37 07 779 A1
DE 37 26 836 A1
DE 38 37 604 A1
DE 39 05 946 A1
DE 39 18 268 C1
DE 41 07 740 A1
DE 42 02 231 C1
DE 43 17 164. 8-41
DE 43 44 393 C1
WO 88 07331
WO 92/02146
WO 96/29896
BE 559 605
FR 2 342 472
FR 2 375 901
FR 1 507 738
EP 0 225 081
EP 0 478 118
US 5.126.156

Reference Numbers

1 Premixer 1
2 Premixer 2
3 Pipeline
4 Pre-emulsifier (raw emulsion)
5 Pump
6 Fine emulsifying unit (I)
7 Fine emulsifying unit (II)
8 Feeder line for emulsifier (for dual emulsion)
9 Pipeline
10 Nozzle head
11 Nozzle
12 Spray tower
13 Recirculating line
14 Spray tower cone (bottom section)
15 Recirculating system
16 Nozzle (refrigerant)
17 Pressure tank (refrigerant)
18 Refrigerated packaging tunnel
19 Cups
20 Filling/metering device
21 Outlet opening
22 Insulation
23 Nozzle (refrigerant)
24 Nozzle

25	Nozzle
26	Nozzle
27	Nozzle
28	Nozzle
29	Circular line
30	Feeder line (refrigerant)
31	Upper dual-jacket annular slit (recirculation)
32	Lower dual-jacket annular slit (recirculation)
°C	Degrees Centigrade
W/O/W	Water/oil/water emulsion droplet
O	Oil, fat
σ_1	Congelation stress
σ_t	Stress at break
	ffc value as a measure for classifying the flowability of bulk materials per Jenike, 1970
I	Water phase
II	Water phase

Patent Claims

1. Method for producing cold-sprayed, solidified, storage-stable, pourable microcapsule systems, characterized by the ultrafine spraying or atomizing of emulsion or suspension systems of a stable O/W or W/O microemulsion or of a W/O/W or O/W/O dual emulsion in a chamber supercooled to 70°C to 50°C below the congelation temperature of the droplet surface, whereby the outer layer of the atomized droplets is cooled with a time/temperature gradient of $\geq 1000^{\circ}\text{C/second}$ and in the process of which constituent content components are added to the aqueous component mixtures prior to the spraying or atomizing, said added components raising the glass transition temperature of the composite system to $\geq -15^{\circ}\text{C}$, while for the W/O and/or O/W/O systems a physiologically compatible fatty system is selected which at the storage temperature of the product exhibits a liquefaction factor of less than 10%.

2. Method as in claim 1, characterized in that the ultrafine spraying or atomizing process takes place in a chamber cooled to $\leq -50^{\circ}\text{C}$.

3. Method as in claim 1 or 2, characterized in that in the atomization of a stable O/W microemulsion, fat-soluble constituent content components as well are dissolved in the encapsulated fatty phase or insoluble components are suspended.

4. Method as in claim 1 or 2, characterized in that in the atomization of a W/O/W dual emulsion, water-soluble constituent content components such as nutritional or medicinal contents, vitamins, flavors, biological matrices, microorganisms or pharmaceutical substances are dissolved or suspended in the inner water phase that is encapsulated in the fatty phase.

5. Method as in claim 1 or in one of the subsequent claims, characterized in that the glass transition temperature is raised by means of corn syrups with a low dextrose equivalent and other polysaccharides and their derivatives as well as proteins and/or lactose-free dried-milk solids and/or aspartame.

6. Method as in claim 1 or one of the subsequent claims, characterized in that in the emulsion or suspension systems the constituent content components for a sweet dessert are worked directly into an aqueous phase or, where appropriate, into other inner phases.

7. Use of microcapsule systems per one of the preceding claims 1 to 6 as foodstuff systems such as powdered desserts, medication and flavoring systems, for biological systems such as microorganisms, and for vitamin compounds.

Attached: 7 pages with illustrations

Appertaining Illustrations

Fig. 1

Fett-/Ölphase = Fatty/oil phase
Wasserphase = Water phase
Kaltgesprühter W/O/W ... = Cold-sprayed emulsion droplet

Fig. 2

Kaltgesprühte Eispulver.... = Cold-sprayed ice powder particles (uniphase)

Fig. 3

Differentialthermo.... = Differential thermoanalysis determination of the glass transition temperature T_g (in this case, aqueous solution of corn syrup)

Fig. 6

Ermittlung der Bruch... = Determination of the stress at break σ_t of a sintered cold-sprayed ice powder following intrinsic densification

Fig. 4

Schnitt durch = Cross section of a cold-sprayed, rapidly congealed particle (aqueous matrix with dissolved substances leading to a glass transition temperature of -16°C. The length of the image side is 236 μm)

Fig. 5

Schnitt durch den Rand... = Cross section of the boundary region (outer layer) of a spray-frozen aqueous (uniphase) particle with dissolved constituent content components (in this case corn syrup). One can see the amorphously congealed outer layer as well as amorphous inner lamellae bordering on crystalline (water-crystal) regions.

Fig. 7

Bruchspannung	=	Stress at break
Pulver	=	Powder
Verfestigungsspannung	=	Congelation stress
Eispulver	=	Ice powder
Direkt aus Sprühturm	=	directly from the spray tower
ca.	=	approx.
Lagerung	=	storage
Wochen	=	weeks
Klassierung der Flies....	=	Classifying the flowability of bulk materials per Jenike, 1970
ffc-Wert	=	ffc value
qualitative Beschreibung	=	qualitative description
sehr fliessend	=	very fluid
kohäsiv	=	cohesive
bis	=	up to
nicht	=	not
leicht fliessend	=	lightly fluid
frei fliessend	=	freely flowing
Fliessverhalten gefrorener...	=	Flow pattern of frozen powders

Fig. 8a and 8b

Sinterhals	=	Sintering 'neck'
Sinterstrukturen	=	Sintering structures
Saccharose	=	Sucrose (saccharose)

Fig. 9

flüssig	=	liquid
---------	---	--------



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 197 50 679 B4 2004.10.21

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 197 50 679.8
(22) Anmeldetag: 15.11.1997
(43) Offenlegungstag: 27.05.1999
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21.10.2004

(51) Int Cl.⁷: **B01J 13/02**
B01J 2/02, A23G 9/04, A23L 3/36,
A23P 1/04, C12N 1/00, A61J 3/07

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber: Institut für Lebensmittelwissenschaft, Lehrstuhl für Lebensmittelverfahrenstechnik, Zürich, CH	(72) Erfinder: Windhab, Erich J., Hemishofen, CH; Wagner, Tomas, Weisslingen, CH
(74) Vertreter: Beyer, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 40883 Ratingen	(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften: EP 06 41 596 A2 WO 94 21 371

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Erzeugen von kaltgesprühten, verfestigten, lagerstabilen und rieselfähigen Mikrokapselsystemen sowie deren Verwendung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Erzeugen von kaltgesprühten, verfestigten lagerstabilen und rieselfähigen Mikrokapselsystemen, gekennzeichnet durch Feinstversprühen oder Feinstverdüsen von Emulsions- oder Suspensionsystemen einer stabilen O/W- oder W/O-Mikroemulsion oder einer W/O/W- oder O/W/O-Doppelemulsion in einen tiefgekühlten Raum von 70° bis 50°C unterhalb der Erstarrungstemperatur der Tropfenoberfläche, wobei die versprühten Tropfen mit einem zeitlichen Temperaturgradienten von $\geq 1000^{\circ}\text{C/Sekunde}$ in der Randschicht gekühlt werden und wobei den wässrigen Komponentenmischungen vor dem Einsprühen oder Eindüsen Inhaltskomponenten zugefügt werden, welche die Glasumwandlungs temperatur dieses Stoffsystems auf $\geq -15^{\circ}\text{C}$ anheben und wobei für die W/O- bzw. O/W/O-Systeme ein physiologisch verträgliches Fettsystem gewählt wird, welches bei Lagertemperatur des Produkts weniger als 10% geschmolzene Anteile aufweist.

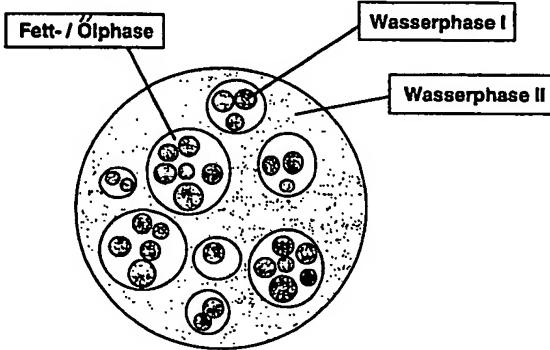


Fig. 1 : Kaltgesprühter W/O/W - Emulsionstropfen

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzeugen von kaltgesprühten, verfestigten, lagerstabilen und rieselfähigen Mikrokapselsystemen sowie deren Verwendung. Aus der DE 43 44 393 ist ein Verfahren zum Herstellen tiefgefrorener essbarer Massen, insbesondere von Lebensmitteln, mit erhöhtem Gasgehalt, vorbekannt, in denen die Stoffkomponenten homogen vermischt vorliegen, wobei die Massen aus einer fluiden Matrix oder aus mehreren fluiden Matrices erzeugt werden, welche in einen gekühlten Raum fein versprührt eingebracht und unmittelbar anschließend zu einem fein dispersen Pulver tiefgefroren und dieses tiefgefrorene, rieselfähige Pulver anschließend durch Verdichten portioniert wird. Die aus verschiedenen Komponenten gewonnenen, dispersen, tiefgefrorenen Pulver werden homogen gemischt und anschließend weiterverarbeitet. Zum Durchführen dieses Verfahrens wird der versprühten Matrix zusätzlich zu einer Rotationsströmung eine rechtwinklig dazu gerichtete Strömung in den gekühlten Raum aufgeprägt. Gleichzeitig oder zeitlich getrennt mit den dispersen Partikeln der Matrix wird Kältemittel in den gekühlten Raum eingesprührt. Das kompaktierte, gefrorene Pulver enthält in Abhängigkeit von den thermischen und mechanischen Kompaktierungsbedingungen einen Gasanteil von 0 bis 70 Volumenprozenten.

[0002] Um das vorbekannte Verfahren durchzuführen, wird eine Einrichtung verwandt, die zum Herstellen derartiger tiefgefrorener, essbarer Schäume dient, insbesondere von Lebensmitteln mit erhöhtem Gasgehalt und die

- einen als Gefriersprühturm ausgebildeten gekühlten Raum aufweist,
- mehrere Sprühdüsen zum Einbringen mehrerer fluider Komponenten besitzt, die wenigstens eine Matrix bilden und in den Gefriersprühturm als tropfenförmig fein verteilte Nebel eingesprührt werden,
- mit einer Kühlvorrichtung zum Kühlen des Innenraumes des Gefriersprühturmes;
- mit einer Auffangvorrichtung am Boden des Gefriersprühturmes zum Auffangen der während des Falles durch den Gefriersprühturm gefrorenen Tropfen zu Pulver oder Schnee;
- eine Fördervorrichtung zum gekühlten Weg fördern des gefrorenen Pulvers oder Schnee zur Weiterverarbeitung desselben;
- einer Kompaktierungsvorrichtung, durch die das gefrorene Pulver oder Schnee definiert verdichtbar ist.

[0003] Zwischen einer Auslassöffnung des Gefriersprühturmes und der Kompaktierungsvorrichtung ist eine geeignete Vorrichtung, zum Beispiel eine Zellradschleuse, ein Rüttelsieb, ein Schneckenförderer oder dergleichen, angeordnet.

[0004] Bevorzugt wird die Kompaktierungsvorrichtung als Extruder ausgebildet, wobei der Ausgang der Kompaktierungsvorrichtung eine steuerbare Gegendruckblende aufweist. Zwischen der Blende und dem Ausgangsmundstück einer als Extrudervorrichtung ausgebildeten Kompaktierungsvorrichtung ist eine Druckmessvorrichtung eingeschaltet. Außerdem ist eine Umluftvorrichtung über Leitungen an einen im Innenraum des Gefriersprühturmes angeordneten Doppelmantelpalt angeschlossen, derart, dass eine Absaugung der Umluft durch die Umluftvorrichtung erfolgt, wobei über einen Kompressor oder Ventilator die Rückführung in den Gefriersprühturm mittels Kältemitteldüsen oder separater Düsen vorgenommen wird. Die Betriebsweise der Kompaktierungsvorrichtung, zum Beispiel die Drehzahl eines Doppelwellenextruders, wird in Abhängigkeit von dem durch die Druckmessdose gemessenen Gegendruck zwischen Gegendruckblende und Extruderauslaßvorrichtung oder über die Leistungsaufnahme des Schneckenantriebsmotors derart gesteuert, dass ein definierter Kompaktierungsgrad bei vorgegebenem Eintrittsgut – massenstrom-produktspezifisch – einstellbar ist. Die beim Kompaktierungsextruder eingesetzten Schnecken sind nicht kämmend, sondern mit einem axialen Versatz, welcher der halben Schneckenkanalbreite entspricht, angeordnet.

[0005] Aus der DE 42 02 231 ist eine Einrichtung zum Kühlen von essbaren Schäumen, insbesondere Milchprodukten wie Eiskrem oder Schlagsahne, also von Lebensmitteln, vorbekannt, die den Schaum nach Herstellung auf Lagertemperatur tiefkühlt und worin Aufschlag-, Kühl- und Extrudiereinrichtungen durch Rohrleitungen untereinander verbunden sind. Hierzu wird in der vorerwähnten Druckschrift eine Einrichtung zum Kühlen von essbaren Schäumen vorgeschlagen, bei der einer Aufschlagvorrichtung unmittelbar ein Kühl- und Gefriergerät zum Vorgefrieren des Schaumes, und dem Kühl- und Gefriergerät unmittelbar eine als kombinierte Tiefgefrier- und Transportvorrichtung ausgebildete motorisch antriebbare Extrudervorrichtung nachgeschaltet ist, in der der vorgefrorene Schaum auf Lagertemperatur herunterkühlbar ist und die Aufschlagvorrichtung, das Kühl- oder Gefriergerät und die Extrudervorrichtung durch Rohrleitungen miteinander verbunden sind, wobei die Extrudervorrichtung mindestens ein Doppelschneckensystem mit zwei mit ihren Drehachsen parallel zueinander angeordneten Schnecken aufweist, und die Schnecken des Doppelschneckensystems mit ihren Schneckenstegen (Wendel) an der inneren Zylindermantelfläche des sie umgebenden Gehäuses schaben, wobei die Stege der zweiten Schnecke mittig zwischen den Stegen der ersten Schnecke angeordnet sind und ein erhöhter Drehachsenabstand der Schnecken realisiert ist, so dass die der Zylindermantelfläche der jeweiligen Schnecke zugekehrte Stirnseite des Schneckensteges der anderen Schnecke einen radialen Abstand von die-

ser aufweist, und wobei die Schneckenstege mit der Zylindermantelfläche der Schnecken und der inneren Zylindermantelfläche des Gehäuses einen extrem flachen Schneckenkanal begrenzen. Die Einrichtung weist eine Steuerung auf, welche die Drehzahl der Schnecken rezepturspezifisch unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen kritischen Schubspannungen für die Strukturveränderungen zur optimierten Abstimmung von mechanischem Energieeintrag, homogener Strukturbbeanspruchung des jeweiligen Produktes, überkritischer Scherung, Kühlgradient und Gefrierprozess durch Erfassung der Produktkonsistenz als Zielgröße vornimmt, wobei die Produktkonsistenz mittels einer online-Viskositätsmessung bestimmt wird, derart, dass im Stoffsystem dissierte, das heißt in Wärmeenergie umgewandelte mechanische Energie ein kritisches Maß nicht überschreitet. Durch diese vorbekannte Einrichtung soll ein lagerfertiges Tiefgefrieren von Eiskrem oder anderen Fluiden auf Temperaturen von weniger als -10°C unter gleichzeitiger Erzeugung eines kremigen Zustandes möglich sein, bei weitestgehend homogenen mechanischen Energieeintrag aufgrund der Verwendung eines speziellen Doppelschneckensystems.

[0006] Aus der FR-PS 1 507 738 ist ein Verfahren zum Herstellen von Gefrierprodukten in körniger Form auf der Basis von Flüssigkeitstropfen vorbekannt, bei dem die zu gefrierende Flüssigkeit in einen kalten Gasstrom zerstäubt wird. Dabei erstarren die Flüssigkeitstropfen durch Absorption der Wärme, ohne dass sie mit einer festen Oberfläche in Berührung kommen. Dann wird anschließend das pulverförmige Gefrierprodukt vom Gasstrom getrennt. Der Gasstrom ist hohem Druck ausgesetzt. Das pulverförmige Gefrierprodukt wird unterkühlt, bevor es vom Gasstrom getrennt wird. Die zerstäubte Flüssigkeit wird dabei durch einen Gasstrom gefroren, der im Prinzip von unten nach oben durch eine Gefrierkammer strömt, indem die Geschwindigkeit des Gasstromes während der Dauer des Gefrierens herabgesetzt wird, und erhöht wird, während die Mischung die Gefrierkammer verlässt und sich trennt. Eine Anlage zum Durchführen dieses Verfahrens besteht aus einer Gefrierkammer, die mindestens eine Zerstäubervorrichtung für die zu gefrierende Flüssigkeit, mindestens einen Separator für die Mischung des gefrorenen Produktes in Pulver und Gas und mindestens eine Vorrichtung zum Entnehmen des gefrorenen Produktes aus der Anlage, sowie eine Vorrichtung enthält, die den Gasstrom heranführt und mindestens eine Vorrichtung zum Kühlen des Gasstromes, bevor er die Gefrierkammer erreicht. Es ist außerdem ein Umlaufgebläse vorgesehen, das den Gasstrom zirkulieren lässt. Neben einer Düse zum Zerstäuben der zu gefrierenden Flüssigkeit ist außerdem eine Zerstäubervorrichtung für zusätzliches Gas vorgesehen, die das Gas unter hohem Druck in die Anlage einleitet. Dieses zusätzliche Gas unter hohem Druck ge-

langt als Überschuss durch die Zerstäubervorrichtung in die Anlage und treibt ein Umlaufgebläse an. Dann gelangt es in einen Wärmetauscher, der im Umlauf des Gasstromes zwischen dem Gebläse und der Kältekammer in Gegenrichtung des Gasstromes angeordnet ist und erwärmt sich dort beim Abkühlen des Gasstromes auf etwa die Umgebungstemperatur.

[0007] Mit diesem Verfahren soll die Herstellung eines pulverförmigen gefrorenen Produktes, das heißt in Form von sehr feinen Körnern, möglich sein, die auf der Basis von Flüssigkeitstropfen erhalten werden, insbesondere von wässrigen Lösungen wie zum Beispiel Fruchtsaft, Milch oder Kaffee und ähnliche Produkte.

[0008] Die FR-PS 2 342 472 betrifft ebenfalls ein Verfahren zum Gefrieren von flüssigen Produkten, wobei das flüssige Produkt in einer ausreichend kalten Umgebung zerstäubt wird, um ein praktisch sofortiges Gefrieren der zerstäubten Produkte zu erreichen. Das gefrorene Produkt wird in Form eines Pulvers aufgefangen, dessen Granulometrie von der Größe der zerstäubten Partikel abhängt. Später wird dieses Pulver einer mechanischen Bearbeitung unterzogen, wenn die Granulometrie verfeinert werden muss. Normalerweise sollen Produkte so gefroren werden, die im Normalzustand in einer mehr oder weniger viskosen, sogar breiartigen flüssigen Form vorliegen.

[0009] Angewendet werden soll dieses Verfahren beim Gefrieren von Milch, Eiern, Brei und Fruchtsaft.

[0010] Die BE-PS 905 605 bezieht sich auf ein Verfahren zur Konservierung von flüssigen Nahrungsmitteln, insbesondere auf ein Verfahren zum Gefrieren von Vollmilch, Fruchtsäften, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten, die nach ihrem Auftauen ihren ursprünglichen Zustand wieder zurückerhalten sollen. Hierzu wird die Flüssigkeit in winzige im Abstand zueinander befindliche Partikel in einer gekühlten Kammer zerstäubt, um das schnelle Gefrieren dieser Partikel zu bewirken, während sie sich im Abstand zueinander befinden. Das gefrorene Produkt wird anschließend verpackt. Zum Durchführen dieses Verfahrens wird eine abgekühlte Kammer verwendet, die unterhalb des Gefrierpunktes der betreffenden Flüssigkeit gekühlt wird. Bei der Durchführung dieses Verfahrens zum Konservieren einer Flüssigkeit wird die betreffende Flüssigkeit in Partikel von rund $\frac{1}{2}$ Mikron bis 500 Mikron, in einer gekühlten Kammer eingesprührt, um das schnelle Gefrieren der Partikel zu bewirken. Es wird auch vorgeschlagen, die zu konservierende Flüssigkeit unter Unterdruck zu setzen, sie anschließend in winzige Partikel von $\frac{1}{2}$ Mikron bis 500 Mikron in einer gekühlten Kammer zu zerstäuben, um das erwähnte schnelle Gefrieren der Partikel zu bewirken. Hierdurch wird ein gekühltes, nicht oxy-

dierendes Gas in der Kammer in Zirkulation gehalten. Wird Milch auf diese Weise konserviert, so wird sie ebenfalls in Partikel von $\frac{1}{2}$ Mikron bis 500 Mikron in eine unterkühlte Kammer eingesprührt, deren Temperatur -23,3°C bis -40°C aufweist, um das schnelle Gefrieren der Milchpartikel zu bewirken. Auch die Milch kann hierbei einem Unterdruck ausgesetzt werden. Das tiefgefrorene Pulver kann dadurch verpackt werden, dass es in Blocks zusammengepresst wird, um den Gasanteil im Block zu eliminieren. Auch Bier soll auf diese Art und Weise haltbar gemacht und transportiert werden.

[0011] Alles in allem verspricht man sich durch dieses Verfahren anscheinend eine bessere Möglichkeit, um Vollmilch an einem beliebigen Ort durch Molkereien herzustellen und zu konservieren und sie auch über lange Strecken transportieren zu können, und zwar zu günstigen Preisen.

[0012] Die WO 92/02146 betrifft eine gekühlte Mischkammer, durch die verschiedene Bestandteile für Eiskrem hindurchgebracht werden. Hierbei wird kein Pulver, sondern eine hochkonsistente Masse erzeugt. Auf das Einhalten eines Mischverhältnisses kommt es nicht an. Zum Beispiel kann Schokoladenstreusel einfach in rieselfähigem Zustand oben aufgeschüttet werden. Befüllt werden Eisbecher, wie sie normalerweise zum Verzehr bereitstehen.

[0013] Die FR-PS 2 375 901 betrifft eine Anlage zum Gefriertrocknen mit einer Kühlkolonne, Vorrichtung zum Heranführen von Kühlmitteln und flüssigen Produktströmen und einer Auslassöffnung für die gefrorenen körnigen Bestandteile am unteren Teil der Kühlkolonne sowie Abzweigleitungen für ein gasförmiges Kühlmittel. Das gekühlte, körnige Produkt wird über ein Förderband mit einer fortlaufenden Anlage zum Gefriertrocknen verbunden. Die Produktlösung wird dabei in einen fließenden Strom von flüssigem, leicht flüchtigen Kühlmittel geleitet. Die Größe und der Feststoffgehalt der gefrorenen Körnchen wird mit Hilfe von Änderungen der Konzentration, der Viskosität und des Einspritzdruckes der Produktlösungen sowie durch Änderung des Düsendurchmessers variiert. Als Kühlmittel wird flüssiger Stickstoff verwendet. Durch diese Anlage soll es möglich sein, im Dauerverfahren gleichförmig gefrorene Körnchen für die Lyophilisierung bereitzustellen, das einen schnellen Produktwechsel ermöglicht, ohne dass eine große Anlage erforderlich sei. Mit einer solchen Anlage sei das schlagartige Gefrieren der Produktlösung mit Bildung von kleinen sphärischen Partikeln möglich. Diese Kugeln sollen sich von dem gasförmigen Kühlmittel leicht trennen lassen und können gefriertrocknet und verarbeitet werden. Die auf diese Weise erhaltenen gefriertrockneten Körnchen sollen sehr gleichmäßig und sehr löslich sein und aufgrund ihrer sphärischen Form die spätere Verarbeitung unter den besten Voraussetzungen bieten.

[0014] Die DE-PS 289 262 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen von Margarine, insbesondere Pflanzenmargarine, wobei die Margarineemulsion mittels Streudüsen in Nebelform innerhalb eines Raumes zerstäubt wird, in dem sich kalte Luft oder sonstige indifferenten kalte Gase befinden, worauf in üblicher Weise die gekühlte Masse weiterbearbeitet wird. Dabei soll die Margarineemulsion in durch Düsen nebel förmig zerstäubtem Zustand durch kalte Luft oder kalte Gase, welche zweckmäßig im gleichmäßigen Kreislauf auf die zerstäubte Emulsion einwirken, nur vorgekühlt werden und die so vorgekühlte, feinpulvige, lockere Masse durch andere Kühlmittel, insbesondere durch Stehenlassen in Kühlräumen, fertig gekühlt werden.

[0015] Die EP-OS 0 478 118 beschreibt eine Vorrichtung zum Herstellen von gefriertrockneten Partikeln. Hierbei handelt es sich um einen reinen Gefrier- bzw. Gefriertrockenvorgang.

[0016] Aus der DE-AS 26 02 454 ist eine Vorrichtung zum Behandeln pulviger oder körniger Stoffe mit einer Flüssigkeit vorbekannt, bestehend aus einem Behälter mit einem Stoffeinlass in seinem oberen Teil mit einem Raum für das freie Abwärtsinken des behandelten Stoffes unterhalb des Stoffeinlasses, mit in diesem Raum gerichteten Sprühdüsen für die Flüssigkeit und mit Einrichtungen zum Erzeugen eines aufsteigenden Gasstromes, die einen im unteren Teil des Behälters gelegenen Gaseinlass und einen höher gelegenen Gasauslaß umfassen. Der Raum für das Abwärtsinken des Stoffes ist von einer Wand eingeschlossen, an deren unteren Ende ein Gas-Auslass-Ringspalt als Zugang zu einem Ringraum für den Abzug der in den Behälter eingeführten Gasströme vorgesehen ist. Hierdurch soll ein gleichmäßiges Benetzen des Stoffes mit Flüssigkeit gewährleistet sein, um zu besseren Eigenschaften des behandelten Stoffes zu kommen. Dabei können feinste Teile durch Aneinanderkleben zu einem porösen Agglomerat sich aufbauen. Hierdurch soll der so behandelte Stoff weniger leicht zusammenbacken, gut rieselfähig bleiben und sich leicht in Flüssigkeit auflösen bzw. dispergieren lassen. Vorgeschlagen wird, auf diese Weise leicht lösliche Stoffe, zum Beispiel Zucker-Kakao-Getränke, Milchpulver, Kleinkindernahrung, Waschmittel, Farben, Stärke und Vitaminpräparate herzustellen. Die Herstellung von Mischungen, insbesondere von Speiseemulsionen ebenso wie die gezielte Einkapselung von Komponenten ist nicht vorgesehen.

[0017] Die DE-AS 17 67 046 beschreibt eine Vorrichtung zum Besprühen von pulverförmigen Stoffen oder Granulaten mit Flüssigkeiten, bestehend aus einem Turm mit einer im Turumfang vorgesehenen Reihe von Öffnungen und davon im Abstand angeordnete Sprühdüsen, mit einer pneumatischen Feststoffzuführung im Oberteil des Turmes, mit einer Aus-

lauföffnung für die fertig besprühten Stoffe im unteren konusförmigen ausgebildeten Turmauslauf, mit einer im Turmoberteil angeschlossenen Sammelleitung und einer Umlaufleitung sowie einer Kühl- und einer Filtereinrichtung für den Gasstrom. Die Umlaufleitung ist nach dem Filter in mehrere Zweigleitungen derart aufgeteilt, dass die Zweigleitung andererseits mit dem Turmauslauf, andererseits mit der pneumatischen Feststoffzufuhr und außerdem in einer der Sprühdüsenzahl entsprechenden Anzahl von Teilleitungen aufgeteilt ist, die mit den im Turmmantel vorgesehenen Öffnungen für die Sprühdüsen korrespondieren. Außerdem sind die Zweigleitungen über die Nachbehandlungseinrichtung mit dem Turmauslauf verbunden. Hier soll vorhandenes Pulver besprüht werden, zum Beispiel um Milchaustauschfutter für die Kälbermast herzustellen.

[0018] Aus der EP-OS 0 641 596 ist ein Verfahren zum Herstellen von feinteiligen Farb oder Wirkstoffzubereitungen, im wesentlichen amorphen Farb- oder Wirkstoffzubereitungen durch Überführen einer relativ grobteiligen Dispersion oder einer organischen Lösung in einen kolloidalen Verteilungszustand in Wasser vorbekannt, wobei die Dispersion oder organische Lösung des Farb- oder Wirkstoffs bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Farb- oder Wirkstoffs (gegebenenfalls unter Druck) mit Wasser oder einer wässrigen Schutzkolloidlösung turbulent vermischt und die so erhaltene Schmelzemulsion sofort sprühgetrocknet oder durch Abkühlen in eine Suspension umgewandelt wird. Das Verfahren arbeitet ohne organische Lösungsmittel, wobei das Abkühlen möglichst rasch nach der Bildung der heißen Schmelz-Emulsion erfolgt. Die erhaltene Suspension wird nach üblichen Methoden vom Wasser oder Wasser/Lösungsmittel-/Gemisch befreit und so ein leicht redispersierbares Pulver gewonnen.

[0019] Aus der WO 94/21371 ist ein Verfahren zum Herstellen von Partikeln vorbekannt, das jeweils aus einer Grundmatrix besteht und wenigstens einen aktiven und gleichmäßig in der Matrix verteilbaren Bestandteil aufweist. Das Verfahren umfasst die Extrusion und Gefriertrocknungsvorgänge.

[0020] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Erzeugen von kaltgesprühten, verfestigten lagerstabilen und rieselfähigen Mikrokapselsystemen zu schaffen, die ohne zu klumpen über eine längere Zeitdauer gut lagerungsfähig sein sollen, unter Erhalt der besonderen Eigenschaften verkapselfter Komponenten.

[0021] Des weiteren liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine besondere Verwendung für derart hergestellte Mikrokapselsysteme bereitzustellen.

[0022] Diese Aufgabe wird durch die in Patentan-

spruch 1 wiedergegebenen Merkmale gelöst.

[0023] Mittels des erfindungsgemäßigen Verfahrens lassen sich wässrige Komponentenmischungen enthaltende lagerstabile, rieselfähige Pulver herstellen, die A. als Eispulver mit wässriger äußerer Phase auch im Haushaltbereich, zum Beispiel in der Haushaltstürke bei -18°C oder im Gefrierfach des Kühlerschrankes bei -12°C bis -15°C B. als Fettpulver mit fetriger/öller äußerer Phase bei Raumtemperatur über lange Zeit, insbesondere über viele Monate, pulverförmig rieselfähig bleiben. Ein Klumpen tritt nicht mehr auf.

[0024] Die wässrigen Komponentenmischungen enthalten dabei bevorzugt im Lebensmittelbereich zugelassene Stoffkomponenten, welche nicht nur die geschmackliche Qualität des erzeugten Pulvers gewährleisten, sondern außerdem die sogenannte Glasumwandlungstemperatur sowie die Gefrierpunktterniedrigung des Stoffsystems definiert einstellen lassen.

[0025] Bevorzugt soll die Glasumwandlungstemperatur im Bereich von -18°C bis -5°C eingestellt werden können. Damit das Stoffsysteem als Pulver zumindest lokal, vorzugsweise an der Oberfläche, ohne notwendigerweise vollständige Aufkonzentrierung durch Ausfrieren von reinem Wasser (in Kristallform) glasartig erstarrt, muss es mit sehr hohen zeitlichen Temperaturgradienten abgekühlt werden, beispielsweise ca. $\geq 1000^{\circ}\text{C/Sekunde}$. Derartige hohe Abkühlgeschwindigkeiten werden in einer Randzone, also an der Tropfenoberfläche von wenigen Mikrometern Schichtdicke beim Versprühen von Emulsions- oder Suspensionssystemen in einem auf -30°C bis -100°C, vorzugsweise $\leq -50^{\circ}\text{C}$, gekühlten Raum erzeugt.

[0026] Das Versprühen der Emulsions- oder Suspensionssysteme erfolgt insbesondere in einen speziellen Tieftemperaturkaltsprühturm. Die Kühlung der Sprühturmatmosphäre wird über das unmittelbare Einsprühen von flüssigen Gasen wie zum Beispiel Stickstoff, Helium und Kohlendioxid, erreicht.

[0027] Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die in der Randzone glasartig erstarren Tröpfchen bei Temperaturen von ca. $\leq 1^{\circ}\text{C}$ bis 3°C unterhalb der Glasumwandlungstemperatur gelagert werden können, und zwar ohne dass ein Sintereffekt, das heißt ein Zusammenwachsen zu einer klumpenförmigen agglomerierten Matrix, erfolgt. Nicht glasartig, sondern kristallin erstarnte Teilchen zeigen abhängig von der Lagertemperatur mehr oder wenig ausgeprägte, jedoch immer vorhandene Sintereffekte. Erfindungsgemäß hergestellte Pulverteilchen mit einer glasartig erstarren Randschicht, besitzen durch diese Schicht unter den genannten Lagertemperaturbedingungen von 1 – 3°C unterhalb der Glasumwandlungstemperatur

ratur eine derart erniedrigte Beweglichkeit der Moleküle, dass auf einer Zeitskala von ca. sechs bis zwölf Monaten keine signifikanten Sintereffekte im entsprechenden Eispulver auftreten. Die glasartig erstarrte Randschicht wirkt dabei als Sperrsicht für diffundierende Wassermoleküle und gegebenenfalls eingekapselte Stoffkomponenten. Aus diesem Grunde können erfindungsgemäß hergestellte Pulver im genannten Temperaturbereich von zum Beispiel $\leq 1^{\circ}\text{C}$ bis 3°C unter der Glasumwandlungstemperatur auch unter Normalkraftbelastung, also auch in einem Silo, ohne zu verklumpen gelagert werden. Es hat sich gezeigt, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sich pulverförmige aromatisierte, geschmacklich abgestimmte neuartige Desserteispulver herstellen lassen, welche auch bei längerer Kaltlagerung in der Haushaltsschlütruhe bei etwa -18°C oder im Gefrierfach des Kühlschrances bei etwa -10°C bis -15°C , pulverförmig rieselfähig bleiben.

[0028] Grundsätzlich können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Pulverteilchen auch als Zumischung zu anderen bei tieferen Temperaturen gelagerten Lebensmitteln, entweder als Kälteträger oder zur Erzielung eines bestimmten Geschmacks- oder Konsistenzeindrucks, eingesetzt werden.

[0029] Zum gezielten Einstellen der Glasumwandlungstemperatur lassen sich zum Beispiel Stärkesirupe, Polysaccharide und deren Derivate, Proteine, lactosefreie Milchtrockenstoffe und Aspartam einsetzen.

[0030] Weitere erfinderische Maßnahmen hinsichtlich des Verfahrens sind in den Patentansprüchen 2 bis 6 beschrieben.

[0031] Eine vorteilhafte Verwendung von Mikrokapselsystemen beschreibt Patentanspruch 7.

[0032] Bei einer Verfahrensweise gemäß der Erfindung ist das Emulsions- oder Suspensionsystem bevorzugt mehrphasig aus ineinander nicht mischbaren Fluiden, zum Beispiel aus einer Emulsion von Öl bzw. Fett in Wasser (O/W), oder aber auch aus Wasser in Öl bzw. Fett (W/O), wobei die resultierenden verfestigten Tropfenteilchen eine erstarrte Emulsion darstellen.

[0033] Erfindungsgemäß ist es auch möglich, Doppelemulsionssysteme vom Typ Wasser-Öl (Fett)-Wasser (W/O/W) oder Öl/Fett-Wasser-Öl/Fett (O-W-O) in vergleichbarer Weise sprühzuverfestigen. Eine solche erfindungsgemäße Verfahrensweise hat den besonderen Vorteil, dass in der inneren Phase wasser- bzw. fettlösliche Komponenten gelöst oder unlösliche Komponenten suspendiert werden können. Die inneren Phasen müssen nicht notwendigerweise erstarrn, sondern können prinzipiell sogar in

fluidier Form bei Lagertemperatur vorliegen. Bei einem W/O/W-System befindet sich die Wasserphase I in Form kleiner Tropfen in der Fettpause, welche ihrerseits Tropfen bildet und die Wasserphase I vollkommen umschließt. Die Fettpause ist ihrerseits ebenfalls in Tropfenform in der kontinuierlichen äußeren Wasserphase II dispergiert. Die Wasserphase II enthält nur solche gelösten Stoffkomponenten, welche die glasartige Erstarrung bei Temperaturen \geq ca. -15°C in der vorbeschriebenen Art und Weise ermöglicht. Beim Sprühvorgang bilden sich Tröpfchen der Wasserphase II, in welchen dann die kleineren Tropfen der Fettpause und in diesen wiederum die noch kleineren Tropfen der Wasserphase I enthalten sind. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich unter Zugrundelegung eines W/O/W-Doppelemulsionssystems bei Lagertemperaturen $\leq 1^{\circ}\text{C}$ bis 3°C unterhalb der Glastemperatur von Wasserphase II rieselfähige Pulver erzeugen, welche einerseits in keiner Weise zum Sintern, also zu Verklumpungsvorgängen, neigen, andererseits jedoch fluide wässrige Lösungen stabil eingekapselt enthalten können. Die Fettpause, welche als Zwischenschicht zwischen den beiden Wasserphasen I und II wirkt, schließt eine Diffusion beweglicher Wassermoleküle aus Wasserphase I in Wasserphase II weitgehend aus. Damit kann eine Aufrechterhaltung des beschriebenen stabilen Strukturzustandes des rieselfähigen Pulvers gewährleistet werden. Eine „Auflösung“ des Glasstrukturzustandes durch Wasseraufnahme aus dem Inneren der Pulverteilchen ist bei intakter Umhüllung von Wasserphase I mit der Fettpause auszuschließen.

[0034] Bei Systemen vom W/O- bzw. O/W/O-Typ bildet die Öl-(Fett)-phase II die äußere Hülle. Erfindungsgemäß wird für die äußere Öl(Fett)phase ein Fettsystem gewählt, welches bei Lagertemperatur des Produktes weniger als 10 % geschmolzene Anteile aufweist. Die innere Wasserphase kann flüssig vorliegen oder bei entsprechender Abkühlung auch gefroren oder glasartig erstarrt vorliegen. Die innere Öl(Fett)phase II kann ebenfalls in fluider oder erstarrter Form vorliegen. Beide inneren Phasen beinhalten erfindungsgemäß bevorzugt gelöste oder suspendierte Stoffkomponenten, welche im Innern des erstarrten Sprühtröpfens verkapselt sind.

[0035] Die auf Emulsionsbasis kaltgesprühten und verfestigten Tropfenpartikel stellen Mikrokapselsysteme dar. Wasser- bzw. fettlösliche oder suspendierte Komponenten können als rieselfähiges Mikrokapselpulversystem bei Bedarf, zum Beispiel zu verschiedenen Pulversystemen, zugemischt werden und damit homogener Mischungen ermöglichen als dies bei direkter Zumischung derartigen Komponenten mit kleinem Mengenanteil ansonsten möglich wäre. In Form gefrorener Mikrokapseln sind derartige Systeme jedoch auch beispielsweise direkt als neuartiges gefrorenes Dessert, welches auch bei mode-

raten Gefriertemperaturen, wie sie in Haushaltskühl-schränken (Gefrierfach) vorkommen, seine Struktur beibehält, von großem Interesse.

[0036] Für einen derartigen Anwendungszweck als neuartiges gefrorenes Dessert sind zwei prinzipielle erfindungsgemäße Möglichkeiten zu unterscheiden:

a) Die sprühgefrorenen Pulverteilchen in Form von Kugelchen bestehen aus einer einzigen wässrigen Komponente oder aus einer wässrigen Komponente mit darin emulgiertem Fettphase (O/W-Emulsion). In diesem Fall werden die Rezeptkomponenten der wässrigen Phase derart gewählt, dass Glasumwandlungstemperaturen $\geq -15^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $\geq -5^{\circ}\text{C}$, erreicht werden. Um dem Produkt den Charakter eines Desserts zu verleihen, werden bei dieser erfindungsgemäßen Verfahrensweise zum Beispiel Aspartam als Süßstoff sowie abgebaute Stärkesirupe, zum Beispiel DE 2-30, als Trockensubstanzlieferant, eingesetzt.

Des weiteren können ebenfalls erfindungsgemäß auch lactosefreie Milchtrockenstoffmischungen ebenso wie Proteine und Polysaccharide bzw. deren Derivate verwendet werden. Da in jedem Fall die Einhaltung einer bestimmten Glasumwandlungstemperatur gegeben sein muss, bestehen Einschränkungen bezüglich der Auswahl von Ingredienzen bei dieser Verfahrensweise.

b) Bei Herstellung von sprühgefrorenen Dessert-pulvern aus Doppel-emulsionen (W/O/W), kann die innere Wasserphase I alle Zucker bzw. Geschmacks- oder Aromakomponenten enthalten, welche für die Erzeugung eines bestimmten Geschmacks- und Aromaprofils gewünscht werden. Allein in der äußeren Wasserphase II sind die vorab unter Verfahrensweise a) beschriebenen Randbedingungen einzuhalten, damit die glasartige Erstarrung unter den beschriebenen Voraussetzungen erhalten bleibt.

Nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise lassen sich im Bedarfsfalle zum Beispiel auch andere Dessertpulver, Speiseeispulver, aber auch Arzneimischungen mit eingelagerten Wirkstoffen und/oder Aromastoffen und/oder biologischen Komponenten wie z. B. Mikroorganismen und/oder verschiedenen Vitaminen und/oder Farbstoffen, herstellen.

[0037] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Zeichnung, in der die Erfindung – teils schematisch – beispielsweise veranschaulicht ist. Es zeigen:

[0038] Fig. 1 kaltgesprühte W/O/W-Emulsionstropfen;

[0039] Fig. 2 kaltgesprühte Eispulverpartikel (einphasig), mit Maßstabsangabe;

[0040] Fig. 3 differentialthermoanalytische Ermittlung der Glasumwandlungstemperatur;

[0041] Fig. 4 einen Schnitt durch ein kaltgesprühtes, schnell erstarrtes Pulverteilchen;

[0042] Fig. 5 einen Schnitt durch den Randbereich eines sprühgefrorenen wässrigen, einphasigen Pulverteilchens mit gelösten Inhaltskomponenten;

[0043] Fig. 6 die Ermittlung der Bruchspannung an einem gesinterten, kaltgesprühten Eispuver nach erfolgter Eigenverdichtung;

[0044] Fig. 7 das Fließverhalten gefrorener Pulver;

[0045] Fig. 8a, 8b Sinterstrukturen und

[0046] Fig. 9 eine Einrichtung mit einem Kaltsprüh-turm im schematischen Längsschnitt.

[0047] Aus Fig. 1 ist zu erkennen, wie beim erfindungsgemäßen Sprühvorgang sich Tropfen der Wasserphase II bilden, in welcher dann die kleineren Tropfen der Fettphase und in dieser wiederum die noch kleineren Tropfen der Wasserphase I enthalten sind. Bei diesem Doppel-emulsionssystem vom Typ W/O/W sind in der Wasserphase I wasserlösliche Komponenten enthalten, welche nicht unbedingt glasartig erstarrten müssen, sondern prinzipiell auch in flüssiger Form bei Lagertemperatur vorliegen können. Die Wasserphase I ist vorliegend als kleiner Tropfen in der Fettphase dargestellt, welche die Wasserphase I vollkommen umschließt. Die Fettphase ist in der Wasserphase II dispergiert. Diese Wasserphase II enthält bevorzugt nur solche gelösten Stoffkomponenten, welche die glasartige Erstarrung bei Temperaturen von etwa $\geq -15^{\circ}\text{C}$ ermöglichen. Die Außenhaut der Wasserphase II ist somit glasartig erstarrt. Wendet man diese Verfahrensweise an, so lässt sich bei Lagertemperaturen $\leq 1^{\circ}\text{C}$ bis 3°C unterhalb der Glastemperatur der Wasserphase II rieselfähiges Pulver erzeugen, welches nicht sintert.

[0048] Fig. 2 zeigt ein einphasiges, sprühverfestigtes, wässriges Stoffsystem, das nach der in Fig. 3 aufgezeigten differentialkalorimetrischen Meßkurve aufgrund der enthaltenen gelösten Komponenten beispielsweise eine Glasumwandlungstemperatur von etwa $-8,5^{\circ}\text{C}$ besitzt. Die hierzu benutzten erfindungsgemäß zusammengestellten Rezeptkomponenten sind im wesentlichen Stärkesirupe, lactosefreier Milchtrockenstoff und Aspartam. Geschmacklich erfüllt diese Rezeptur die Anforderung an ein süßes Desserteisprodukt.

[0049] Fig. 4 zeigt eine typische Struktur im kaltgesprühten Tropfen, welcher eine radiale Orientierung der Wassereiskristalle zeigt. Die verstärkte Vergrößerung in Fig. 5 zeigt zwischen den kristallartig erstarr-

ten Zonen Lamellen der mit Inhaltskomponenten aufkonzentrierten amorph erstarrten Lösung. Die genaue Betrachtung der Teilchenoberfläche zeigt eine entsprechende amorph erstarrte Schicht von ca. 3 bis 10 μ Dicke. Wird die äußere Schicht aufgrund extrem schneller Abkühlung amorph erstarrt, ist andererseits davon auszugehen, daß die inneren amorphen Lamellenstrukturen aufgrund der durch Kristallisation der Nachbarbereiche resultierenden Aufkonzentration an Inhaltskomponenten schließlich den Zustand einer maximal konzentrierten Lösung erreicht haben und danach als maximal konzentrierte Lösung ebenfalls amorph verfestigen.

[0050] Der Test der Rieselfähigkeit erfolgt direkt nach Erzeugung des kaltverfestigten Pulvers sowie nach unterschiedlichen Lagerzeiten. Die analytische Bestimmung der Rieselfähigkeit wurde schüttgutmechanisch über die Bestimmung des sogenannten ffc-Wertes vorgenommen. Dabei wird eine Pulverprobe von ca. 50 g unter definierter Normalspannung σ , in einer Quaderform zusammengepreßt. Der derart erzeugte Sprühpulverquader wird der Form entnommen und der freistehende Quader erneut mittels ansteigender Normalspannung bis zum Erreichen der Bruchspannung σ_c beansprucht, wie dies aus Fig. 6 hervorgeht. Der ffc-Wert entspricht der reziproken Kurvensteigung bei Auftragung von Vorverfestigungsspannung σ_1 als Funktion der Bruchspannung σ_c , wie dies in Fig. 7 dargestellt ist.

[0051] ffc-Werte > 4 bis 5 beschreiben gut rieselfähige Schüttgüter.

[0052] Ab ffc-Werten ≤ 2 muß mit Verklumpungen, das heißt ausgeprägten Sintereffekten, gerechnet werden.

[0053] Für ein beispielsweise ausgewähltes kaltverfestigtes Pulverprodukt, dessen kalorimetrische Bestimmung der Glastemperatur -11°C beträgt, sind in Fig. 7 die ffc-Werte bei Lagerung über einen Zeitraum von fünf bis sieben Wochen für Lagertemperaturen von -40°C bis -12°C aufgezeigt. Das Pulver bleibt unter diesen Randbedingungen gut rieselfähig und der ffc-Wert beträgt etwa 3 – 11.

[0054] Im Falle der Lagerung bei Temperaturen leicht oberhalb der Glastemperatur tritt Sinter und Verfestigung ein. Damit sinkt der ffc-Wert.

[0055] In Fig. 8 ist ein typisches Strukturbild eines Sintervorgangs zwischen gefrorenen gesprühten Pulverteilchen, welche oberhalb der Glasumwandlungstemperatur gelagert wurden, über mehrere einzelne Zeitetappen hinweg dargestellt. Dabei ist auch die Ausbildung von sogenannten Sinterhälse erkenntbar, das heißt Brücken zwischen den Feststoffteilchen. Die Diffusion der Wassermoleküle aus dem Teilchenvolumen, von der Teilchenoberfläche oder

über Sublimation/Desublimation sind mögliche Mechanismen. Sobald die Pulverteilchen eine glasartig erstarrte Schale besitzen und unterhalb der Glastemperatur gelagert werden, zeigt sich eine drastische Reduktion der Diffusion. Dann ist das System für längere Zeit, und zwar für mehrere Monate, sinterstabil und bleibt damit rieselfähig.

[0056] In Fig. 9 bezeichnen 1 und 2 zwei Vormischbehälter, in welchen eine wässrige und eine Fett-/Ölphase vorgemischt werden, um bestimmte Stoffkomponenten zu lösen oder zu suspendieren. Über eine Leitung 3 gelangen eine oder beide Fluidphasen in den Voremulgierapparat 4. Dort erfolgt die Vordispersierung der Phasen. Je nach Phasenverhältnis und eingesetztem Emulgator wird so eine O/W- oder W/O-Voremulsion erzeugt. Diese wird über eine Pumpe 5 durch einen Feinemulgierapparat 6 gepumpt. Beim Herstellen einer Doppelémulsion sind zwei Feinemulgierstufen 6 und 7 notwendig. In diesem Falle erfolgt zwischen 6 und 7 die Zudosierung einer Emulgatorlösung, welche die Ausbildung einer Doppelémulsion begünstigt. Das Ein- oder Multiphasensystem gelangt dann über eine Rohrleitung 9 zu einem Sprühkopf 10. Dem Sprühkopf 10 ist mindestens eine Sprühdüse 11 zugeordnet, die auch als Mehrstoffsprühdüse, zum Beispiel als Zweistoffsprühdüse, ausgebildet sein kann.

[0057] Statt einer Leitung 9 können auch mehrere Leitungen mit einer entsprechenden Anzahl von Pumpen (nicht dargestellt) vorgesehen sein, durch die jeweils ein- oder mehrphasige fluide Komponentenmischungen gepumpt werden. Die Komponentenmischungen enthalten z. B. für Lebensmittel zugelassene Stoffkomponenten, welche die geschmackliche Qualität des erzeugten Pulvers gewährleisten und außerdem die Glasumwandlungstemperatur sowie die Gefrierpunktterniedrigung des Stoffsystems definiert einstellen lassen. Als Rezepturkomponenten kommen zum Beispiel Stärkesirupe, lactosefreier Milchtrockenstoff und Aspartam in Betracht.

[0058] Damit die in den Gefriersprühturm eingesprühten wässrigen Komponentenmischungen an der Oberfläche ohne vollständige Aufkonzentrierung durch Ausfrieren von reinem Wasser in Kristallform glasartig erstarrten, muß das Stoffsystem mit sehr hohen zeitlichen Temperaturgradienten von $\geq 1000^{\circ}\text{C/Sekunde}$ im Sprühturm, und zwar während des freien Falls in demselben, abgekühlt werden.

[0059] Der Sprühkopf 10 ist an der Oberseite des Gefriersprühturmes 12 angeordnet, wobei sich die Sprühdüsen 11 in hängender Anordnung in dem Innenraum des Gefriersprühturmes 12 befinden.

[0060] Dieser Gefriersprühturm ist allseitig geschlossen ausgebildet und besitzt lediglich an seiner Unterseite eine durch bei der dargestellten Ausfüh-

rungsform über eine Zellenradschleuse 15 verschließbare Auslaßöffnung 21.

[0061] Des weiteren ist der Gefriersprühturm 12 allseitig durch einen Isolationsmantel 22 aus geeignetem Material wärmeisoliert.

[0062] Der Gefriersprühturm 12 besitzt bei der dargestellten Ausführungsform über mehr als zwei Drittel seiner Länge eine zylindrische Ausgestaltung und ist stehend angeordnet, so daß die durch die Sprühdüsen 11 zu feinen Tröpfchen versprühten wässrigen Komponentenmischungen nach unten fallen. An den zylindrischen Querschnitt schließt sich ein kegelstumpfförmiges Bodenstück 14 an, das sich in Richtung auf die Auslaßöffnung 21 verjüngt. Im Höhenabstand unterhalb der Sprühdüse 11 sind über den Umfang des Gefriersprühturmes 12 in unterschiedlichen Höhenbereichen mehrere Düsen 23, 24, 25 bzw. 26, 27, 28 angeordnet.

[0063] Statt in – wie dargestellt – drei horizontalen Ebenen, können derartige Sprühdüsen 23 bis 28 auch in weniger oder noch mehreren solcher Ebenen vorgesehen sein. Es ist auch nicht zwingend erforderlich, daß zum Beispiel die Sprühdüsen 23 und 26 jeweils koaxial zueinander angeordnet sind. Vielmehr können die Sprühdüsen 23 bis 28 versetzt, zum Beispiel auf einer Schraubenlinie über den inneren Umfang des Gefriersprühturmes 12 verteilt, angeordnet sein. Des weiteren ist die Anzahl der Düsen 23 bis 28, wie sie aus der Zeichnung zu erkennen ist, nicht bindend für alle im Rahmen des Erfindungsgedankens liegenden Ausführungsformen. Die Anzahl dieser Düsen 23 bis 28 kann erheblich größer oder auch kleiner sein als dies beschrieben und dargestellt ist. Bevorzugt wird auch im Gegenstrom zum Sprühstrahl über eine oder mehrere im unteren Sprühturmdrittel angeordnete nach oben gerichtete Düsen 16 das Kältemittel (z. B. Stickstoff, Helium, Kohlendioxid) eingedüst.

[0064] Die Sprührichtung der Düsen 23 bis 28 kann bevorzugt in einem Winkel ≤ 90 Grad zur Tangentialebene angeordnet sein. In Extremfällen lassen sich die Sprührichtungen tangential, also Null Grad, oder normal, also 90 Grad, anordnen. Des weiteren ist eine vertikale Düsenanordnung oder auch bevorzugt eine horizontale Düsenanordnung möglich.

[0065] Den Düsen 23 bis 28 und 16 wird über durch Ventile absperrbare Leitungen ein geeignetes Kältemittel, zum Beispiel Stickstoff, Helium, Kohlendioxid oder ein anderes geeignetes Fluid, zugeführt. Die einzelnen Düsenköpfe 23 bis 28 werden über eine Ringleitung 29 über die Zuleitung 30 mit aus dem unter definiertem Überdruck gehaltenen Kältemitteltank 17 gespeist.

[0066] Dadurch, daß die Sprührichtung der Düsen

23 bis 28 zum Beispiel unter einem Winkel ≤ 90 Grad zur Tangentialebene angeordnet ist, ergibt sich beim Einsprühen von Kältemittel, zum Beispiel N2, Gas, Fluid oder Druckluft, eine Rotationsströmung oder bei planparallel zur Turmlängsachse ausgerichteten Düsen eine auf- oder abwärts orientierte wandnahe Axialströmung hoher Wandgeschwindigkeit, die ein Freihalten der Sprühturminnenwand von Anhaftungen bewirkt.

[0067] Bevorzugt wird der Sprühturm auf $\leq -50^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, so daß sich die zeitlich sehr hohen Temperaturgradienten von $\geq 1000^{\circ}\text{C/Sekunde}$ ergeben.

[0068] Zur optimierten Nutzung der eingesetzten Kälteenergie ist der Gefriersprühturm 12 ferner mit einer Umluftvorrichtung 15 vorgesehen. Nach dem Kalfahren des Gefriersprühturms wird die turminnere Strömung im Umlaufbetrieb aufrechterhalten. Die Absaugung der Umluft erfolgt in der unteren Hälfte des Gefriersprühturmes 12 über einen Doppelmantelpaltring 32 tangential, was durch die Pfeile in Fig. 1 angedeutet ist. Hierzu ist der Umluftvorrichtung 15 eine Leitung 13 zugeordnet, die an den Doppelmantelpaltring 32 angeschlossen ist und durch die die Absaugung der Umluft erfolgt. Diese wird durch die Druckleitung 13 wieder in den oberen Teil des Sprühturmes 12 über einen oberen Doppelmantelpaltring 31 eingespeist. Zusätzliche Düsen (nicht dargestellt) können in der gleichen Weise ausgebildet und angeordnet sein wie die Sprühdüsen 23 bis 28. Durch die beschriebene Form der Gasabsaugung mittels der Umluftvorrichtung 15 wird die Abscheidung der gefrorenen Tropfen der Matrizes nur minimal beeinflußt.

[0069] Die durch die Sprühdüse 11 abgesprühten wässrigen Komponentenmischungen werden zu feinen Tröpfchen verteilt, die auf ihrem Weg durch den Gefriersprühturm 12 praktisch schlagartig gefrieren und dabei an ihrem Umfang glasartig erstarren bzw. bei Fett(Öl)systemen als äußere Phase kristallin erstarren. Das rieselfähige, tiefgefrorene bzw. erstarrte Pulver sammelt sich im Bereich der Auslaßöffnung 21, wo es abgezogen und in geeigneter Weise $\leq 1^{\circ}\text{C}$ bis 3°C unter der Glasumwandlungs- (wässriges System) bzw. Schmelztemperatur (Fett/Öl) in einem gekühlten Verpackungstunnel 18 über eine Pulverfüll/Dosiervorrichtung 20 direkt in Becher 19 oder andere Gebinde abgepackt und danach bei Temperaturen von minimal ca. $1^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}$ unterhalb der Glasumwandlungs-temperatur (wässrige äußere Phase) oder ca. $1^{\circ}\text{C} - 5^{\circ}\text{C}$ unterhalb der Erstarrungstemperatur (Fett-/Öl – als äußere Phase) gelagert.

[0070] Die so hergestellten rieselfähigen Pulverteilchen lassen sich zum Beispiel bei wässriger äußerer Phase sechs bis zwölf Monate oder länger in Haushaltshülltrühen bei etwa -18°C oder im Gefrierfach des Kühlschranks bei etwa -12°C bis -15°C bei

Fett/Öl als äußere Phase bei Raumtemperatur pulverförmig, rieselfähig lagern. In Betracht kommen zum Beispiel pulverförmige aromatisierte, geschmacklich abgestimmte neuartige Desserteispulver, welche als Pulver verzehrt werden.

[0071] Die in den Patentansprüchen und in der Beschreibung beschriebenen Merkmale können sowohl einzeln als auch in beliebigen Kombinationen für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

Literaturverzeichnis

DE 289 262
 DE 17 67 046
 DE 26 02 454
 DE 35 44 803 A1
 DE 36 33 746 A1
 DE 37 07 779 A1
 DE 37 26 836 A1
 DE 38 37 604 A1
 DE 39 05 946 A1
 DE 39 18 268 C1
 DE 41 07 740 A1
 DE 42 02 231 C1
 DE 43 17 164. 8-41
 DE 43 44 393 C1
 WO 88 07331
 WO 92/02146
 WO 96/29896
 BE 559 605
 FR 2 342 472
 FR 2 375 901
 FR 1 507 738
 EP 0 225 081
 EP 0 478 118
 US-PS 5,126,156

Bezugszeichenliste

- 1 Vormischer 1
- 2 Vormischer 2
- 3 Leitung
- 4 Voremulgierer (Rohemulsion)
- 5 Pumpe
- 6 Feinemulgierapparat (I)
- 7 Feinemulgierapparat (II)
- 8 Zudosierleitung für Emulgator (bei Doppelémulsion)
- 9 Leitung
- 10 Düsenkopf
- 11 Düse
- 12 Sprühturm
- 13 Umluftleitung
- 14 Sprühturmkonus (Unterteil)
- 15 Umluftvorrichtung
- 16 Düse (Kältemittel)
- 17 Drucktank (Kältemittel)
- 18 gekühlter Abpacktunnel
- 19 Becher

20	Füll-/Dosiervorrichtung
21	Auslaßöffnung
22	Isolation
23	Düse (Kältemittel)
24	Düse
25	Düse
26	Düse
27	Düse
28	Düse
29	Ringleitung
30	Zuleitung (Kältemittel)
31	oberer doppelwandiger Ringkanal (Umluft)
32	unterer doppelwandiger Ringkanal (Umluft)
°C	Grad Celsius
W/O/W	Wasser/Öl/Wasser-Emulsionstropfen
O	Öl, Fett
σ_1	Vorverfestigungsspannung
σ_c	Bruchspannung
ffc	ffc-Wert Maß zur Klassifizierung der Fließfähigkeit von Schüttgütern nach Jenike 1970
I	Wasserphase
II	Wasserphase

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von kaltgesprühten, verfestigten lagerstabilen und rieselfähigen Mikrokapselsystemen, gekennzeichnet durch Feinstversprühen oder Feinstverdüsen von Emulsions- oder Suspensionssystemen einer stabilen O/W- oder W/O-Mikroemulsion oder einer W/O/W- oder O/W/O-Doppelémulsion in einen tiefgekühlten Raum von 70° bis 50°C unterhalb der Erstarrungstemperatur der Tropfenoberfläche, wobei die versprühten Tropfen mit einem zeitlichen Temperaturgradienten von $\geq 1000^{\circ}\text{C/Sekunde}$ in der Randschicht gekühlt werden und wobei den wässrigen Komponentenmischungen vor dem Einsprühen oder Eindüsen Inhaltskomponenten zugefügt werden, welche die Glasumwandlungstemperatur dieses Stoffsystems auf $\geq -15^{\circ}\text{C}$ anheben und wobei für die W/O- bzw. O/W/O-Systeme ein physiologisch verträgliches Fett-System gewählt wird, welches bei Lagertemperatur des Produkts weniger als 10% geschmolzene Anteile aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Feinstversprühen oder Feinstverdüsen in einen gekühlten Raum von $\leq -50^{\circ}\text{C}$ vorgenommen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Versprühen einer stabilen O/W-Mikroemulsion in der eingeschlossenen Fettphase auch fettlösliche Inhaltskomponenten gelöst oder unlösliche Komponenten suspendiert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei einem Versprühen einer W/O/W-Doppelemulsion in der in der Fettphase eingeschlossenen inneren Wasserphase wasserlösliche Inhaltskomponenten wie ernährungsphysiologische oder medizinische Inhaltsstoffe, Vitamine, Aromastoffe, biologische Matrices, Mikroorganismen oder Medikamente gelöst oder suspendiert werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Anhebung der Glasumwandlungstemperatur Stärkesirupe mit niedrigen Dextrose-Äquivalenten und andere Polysaccharide sowie deren Derivate und Proteine und/oder lactosefreie Milchrostenstoffe und/oder Aspartam verwendet werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der darauffolgenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in die Emulsions- oder Suspensionssysteme die Inhaltsstoffe für ein süßes Dessert direkt in eine wässrige Phase oder in gegebenenfalls weitere innere Phasen eingearbeitet werden.

7. Verwendung von Mikrokapselsystemen nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 als Lebensmittelstoffsysteme wie Desserteispulver, für Arznei- und Aromastoffsysteme, für biologische Systeme wie Mikroorganismen sowie für Vitaminmischungen.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

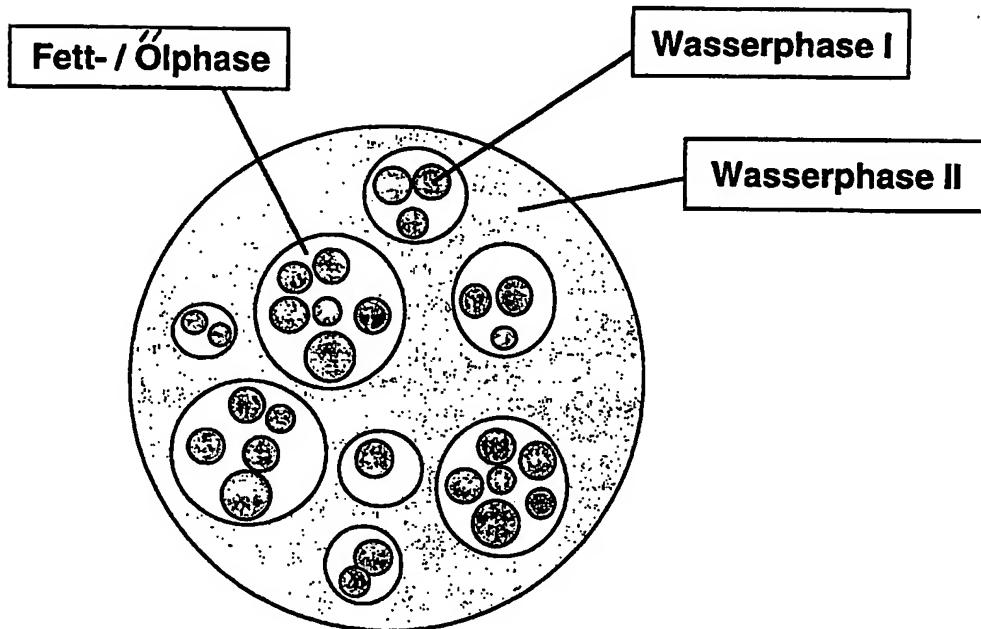


Fig. 1 : Kaltgesprühter W/O/W - Emulsionstropfen

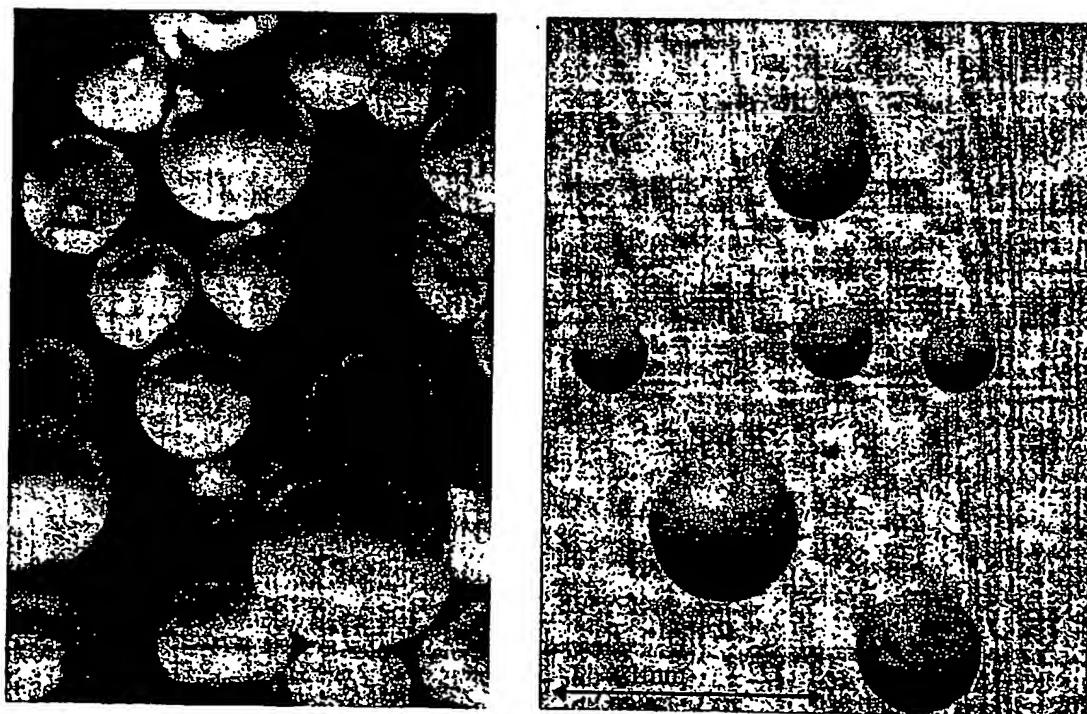


Fig. 2: Kaltgesprühte Eispulverpartikeln (einphasig)

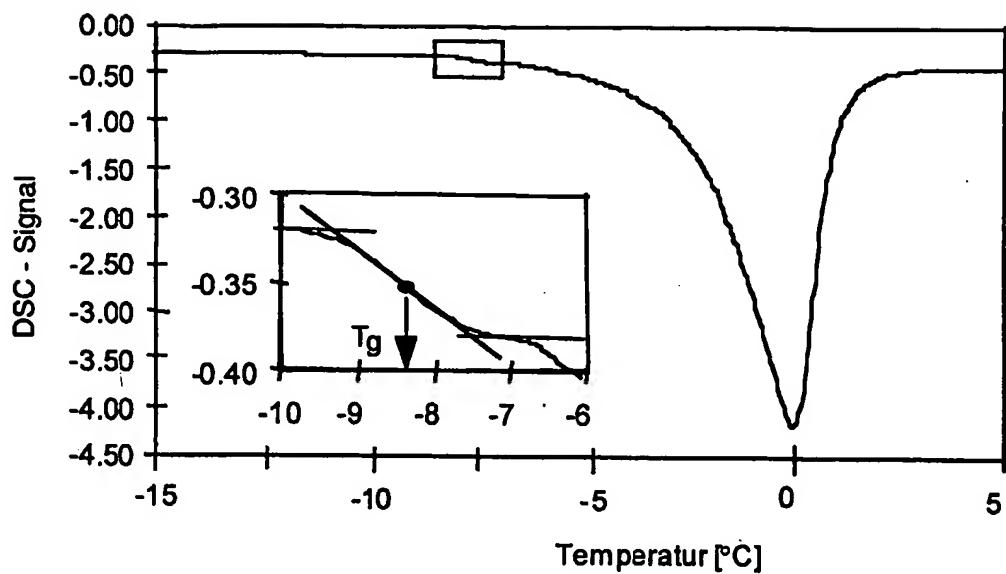


Fig. 3 : Differentialthermoanalytische Ermittlung der Glasumwandlungstemperatur T_g (hier wässrige Lösung eines Stärkesirups)

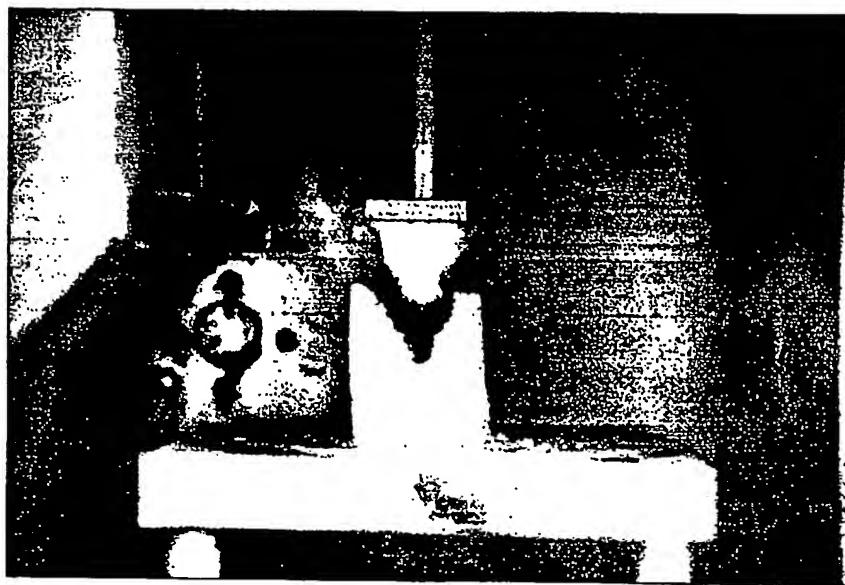


Fig. 6 : Ermittlung der Bruchspannung σ_c an einem gesinterten kaltgesprühten Eispulver nach erfolgter Eigenverdichtung.

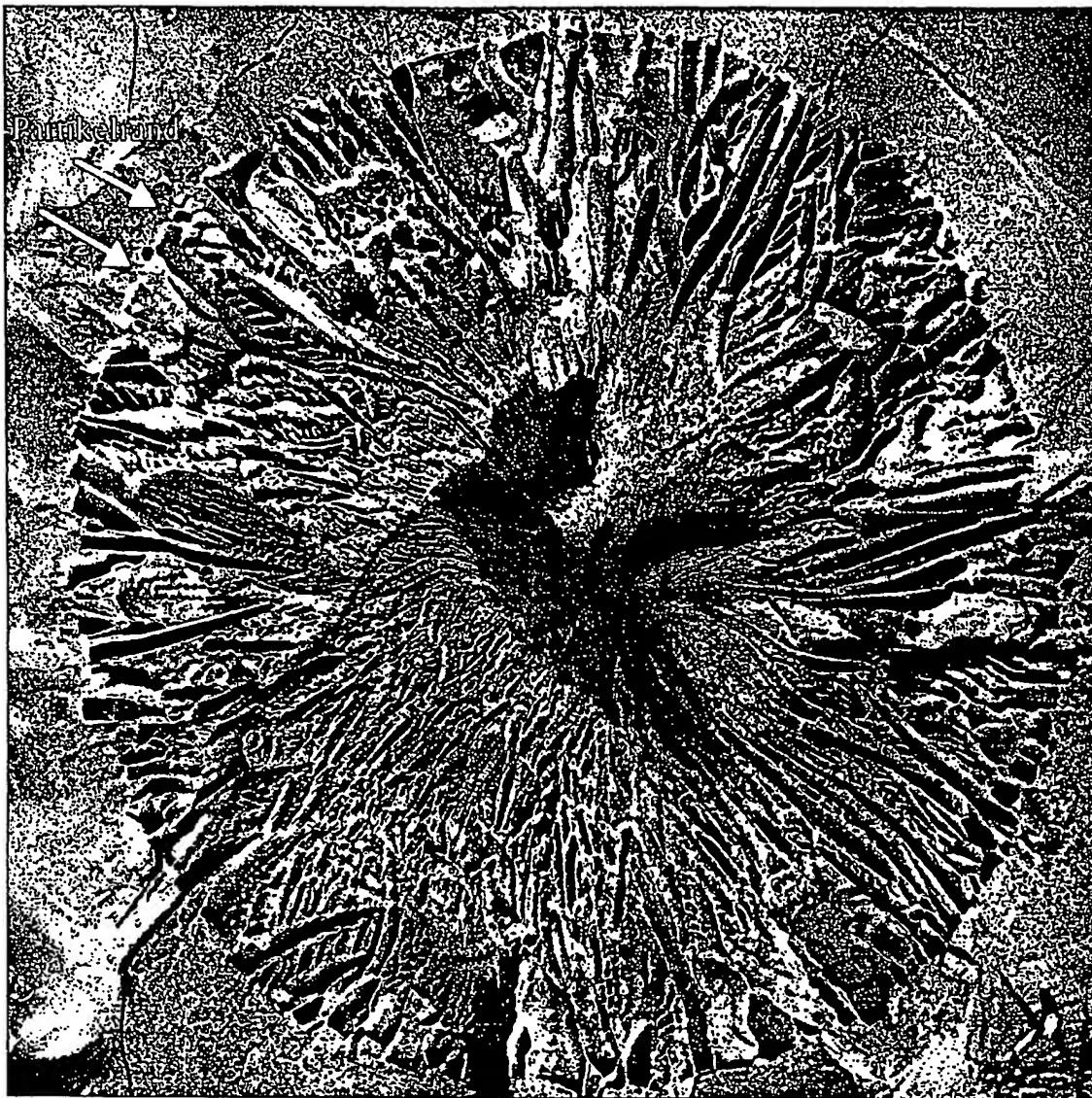
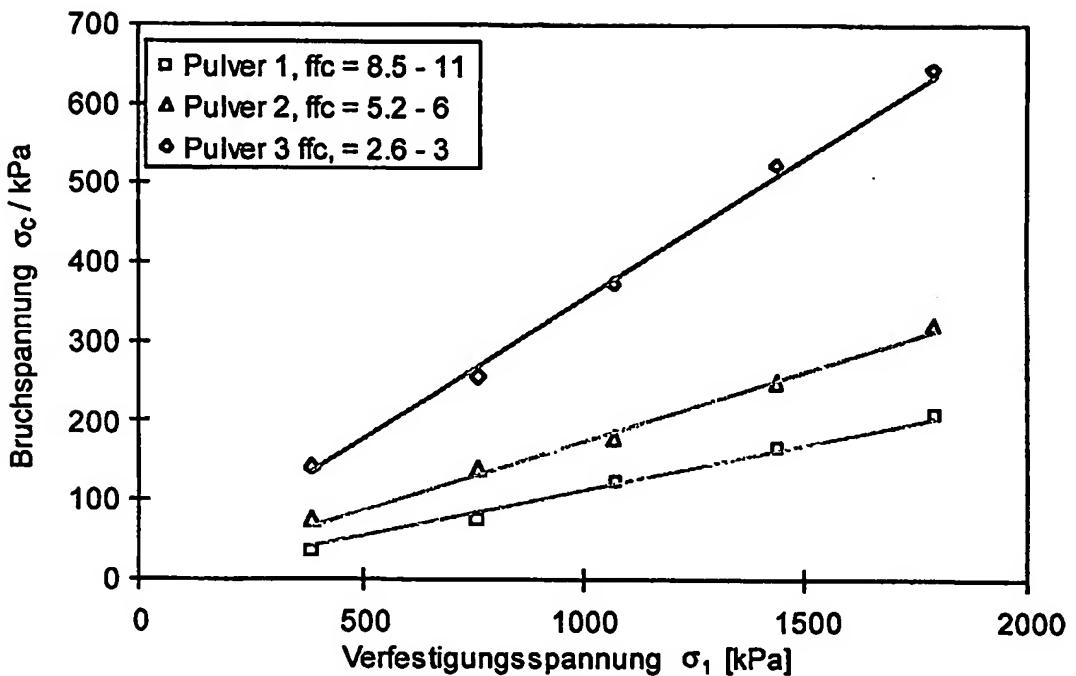


Fig. 4: Schnitt durch kaltgesprühtes schnell erstarries Teilchen (wässrige Matrix mit gelösten Stoffen, welche zu einer Glastemperatur von -16°C führen. Die Bildkantenlänge beträgt 236µm



Fig. 5: Schnitt durch den Randbereich eines sprühgefrorenes wässriges (einphasiges) Teilchen mit gelösten Inhaltskomponenten (hier Stärkesirup). Sichtbar ist die amorph erstarnte Randschicht sowie innere amorphe Lamellen, welche kristalline (Wasserkristalle) Bereiche umgrenzen.



- Pulver 1 Eispulver ($T_g = -11^\circ\text{C}$) direkt aus Sprühturm $T = \text{ca. } -45^\circ\text{C}$
 Pulver 2 Eispulver ($T_g = -11^\circ\text{C}$) Lagerung $T = -25^\circ\text{C}$ (5 Wochen)
 Pulver 3 Eispulver ($T_g = -11^\circ\text{C}$) Lagerung $T = -12^\circ\text{C}$ (7 Wochen)

Klassierung der Fließfähigkeit von Schüttgütern nach Jenike 1970.

ffc-Wert	qualitative Beschreibung
$ffc < 2$	sehr kohäsiv bis nicht fließend
$2 < ffc < 4$	kohäsiv
$4 < ffc < 10$	leicht fließend
$ffc > 10$	frei fließend

Fig. 7: Fließverhalten gefrorener Pulver



Fig.: 8a

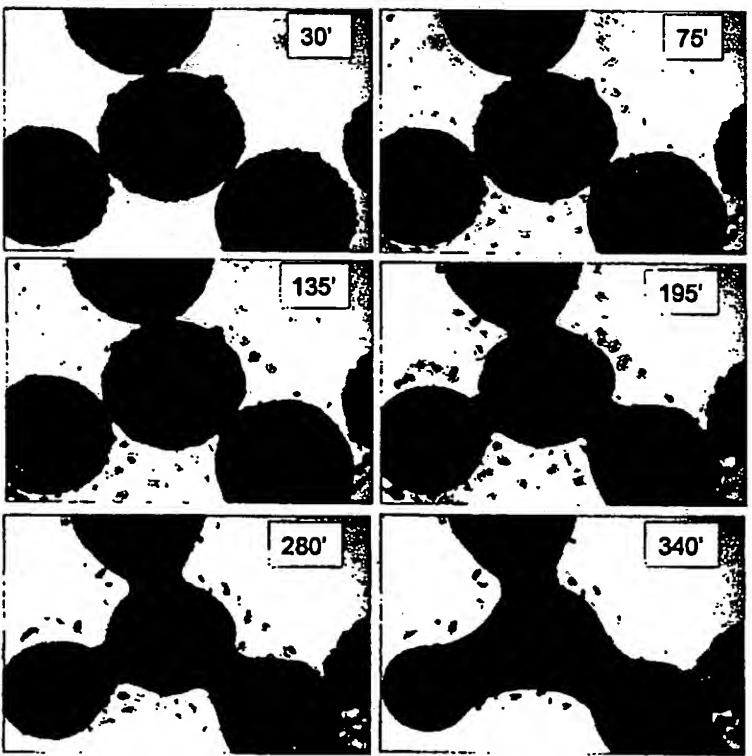


Fig. 8b : Sinterstrukturen: -20°C ($T_g = -33.5^\circ\text{C}$) = 20 % Saccharose (a)
-15°C ($T_g = -19^\circ\text{C}$) = 20% DE 29 (b)

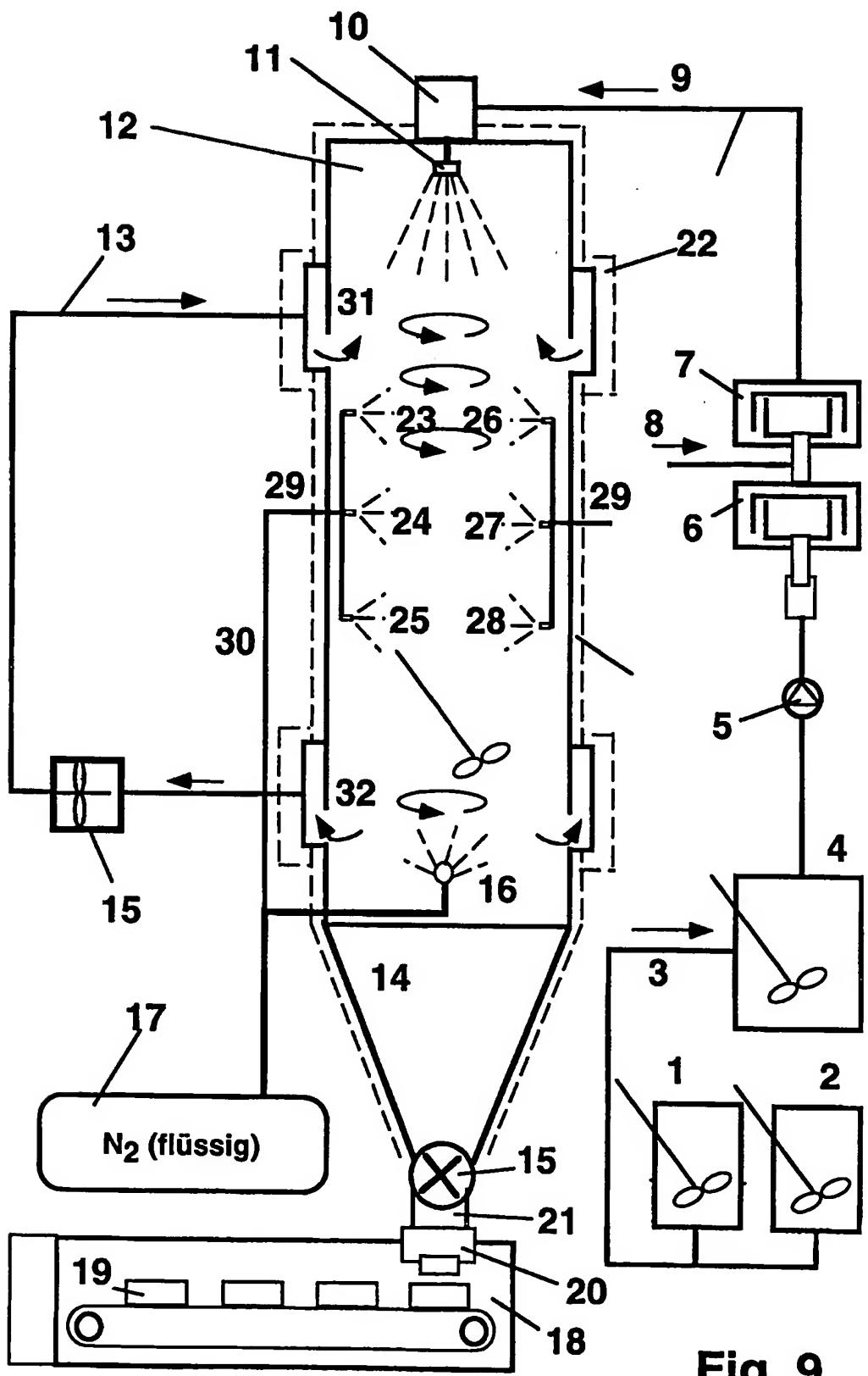


Fig. 9

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.